АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

copy 1

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Physical Chemistry)

ТОМ
XXII

A. I. C. C.
LIBRARY
24 JUL 1948

3
ВЫПУСК

МАРТ
1948

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

А. И. БРОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ, Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Редакторы

Н. Н. СЕМЕНОВ и М. И. ТЕМКИН

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ В БЛИЗКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. Г. Ярославский

Методом дифференциальных инфракрасных спектров поглощения в области 1,0—1,9 μ на регистрирующем спектральном приборе большой дисперсии исследовано междумолекулярное взаимодействие анилина, фенола и их смесей в различных растворителях при различных концентрациях и температурах.

Для выяснения механизма образования молекулярных соединений из органических компонент в жидких растворах нами был разработан метод дифференциальных спектров поглощения в инфракрасной области *, который позволяет с большой чувствительностью производить:

1) регистрацию спектра поглощения данного объекта в виде острых «пиков» на нулевой линии, соответствующих полосам поглощения исследуемого вещества; 2) выявление и запись спектра поглощения слабой компоненты в присутствии сильно поглощающих компонент путем исключения (компенсации) спектров поглощения последних; 3) обнаружение незначительных изменений в интенсивности и положении полос поглощения двух веществ под влиянием тех или иных причин. Последнее обстоятельство имеет важное значение для обнаружения слабого междумолекулярного взаимодействия при сравнении спектров поглощения разделенных и смешанных компонент.

1. Междумолекулярное взаимодействие анилина и фенола

1. Анилин. Наблюдения производились над полосой поглощения у 1,51 μ, соответствующей первому обертону частоты основного колебания связи N—H молекулы анилина (3300 см$^{-1}$, полоса у 3 μ), и над полосой поглощения у 1,69 μ, соответствующей одной из высших гармоник основного колебания C—H-связи бензольного ядра. Для отчетливого выделения этих полос толщина слоя жидкости не должна превышать 1 мм.

Было обнаружено, что полоса 1,51 μ смещается в сторону малых длин волн при растворении анилина в четыреххлористом углероде (не обладающем селективным поглощением в этой области); также изменяется распределение интенсивности в этой полосе. Полоса же, характеризующая колебания C—H бензольного ядра, при этом не изменяется.

На рис. 1 представлены спектрограммы чистого жидкого анилина (кривая *I*) и анилина, растворенного в четыреххлористом углероде (кривая *II*) в концентрации 1 : 30 по объему, причем толщина слоя смеси в этом случае составляла 30 мм. Сравнение этих двух кривых обнаруживает уменьшение ширины и смещение основного максимума полосы в сторону меньших длин волн на 60 см$^{-1}$, а также лучшее разрешение компонент полосы, лежащих у 1,453 и 1,495 μ (основной максимум) и 1,52 μ (слабый намек). Этот результат находится в согласии с данными Кинсея и Эллиса [3], обнаружившими подобное изменение полосы 1,5 μ анилина при растворении последнего в CCl_4 и CS_2, а также результатами Фреймана [4], представившего с помощью прибора большой дисперсии смещение 1,04 μ

* Описание метода дифференциальных спектров в близкой инфракрасной области и аппаратуры для его осуществления дано в [1]. Нами был распространен этот метод также на более далекую инфракрасную область — до 10 микрон [2].

полосы анилина (вторая гармоника основного колебания N—H) как функцию его концентрации в растворе CCl_4. Это согласуется также с данными Басвелла, Дауинга и Родебуша [5], которые обнаружили в разбавленном растворе анилина в CCl_4 двойную полосу, принадлежащую аминогруппе, с максимумами: 2,87 и 2,93 μ, в то время как для чистого анилина авторы получили единственный неразрешенный максимум у 2,87 μ.

Нами были получены записи спектров поглощения анилина, растворенного в диоксане, хлороформе, ацетоне, бензоле и нитробензоле, причем во всех этих случаях наблюдалось такое же изменение полосы N—H 1,51 μ анилина и ее смещение в сторону меньших длин волн, как и в случае раствора анилина в четыреххлористом углероде.

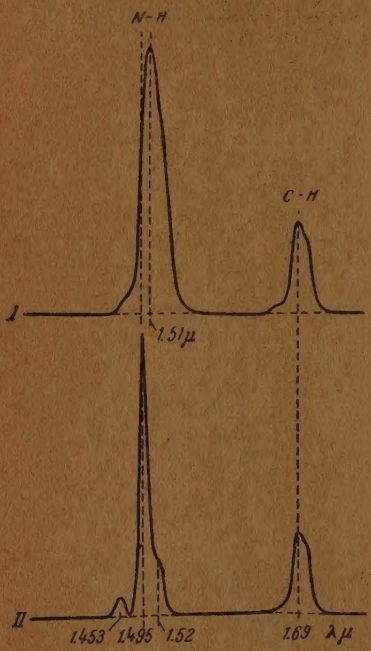


Рис. 1. Спектрограммы чистого жидкого анилина (кривая *I*) при толщине слоя в 1 мм и анилина, растворенного в CCl_4 (кривая *II*) при концентрации 1 : 30 по объему и толщине слоя 30 мм.

Мы исследовали также поведение полосы 1,51 μ чистого анилина и анилина, растворенного в различных растворителях при различных температурах (20; 60; 100; 180° C), причем в этих опытах анилин или его раствор помещался в запаянную кювету, воздух из которой был удален. Полученные спектрограммы также обнаружили смещение максимума полосы анилина N—H в сторону меньших длин волн и лучшее разрешение ее компонент, причем величина смещения оказалась пропорциональной температуре; максимальное смещение для чистого анилина в интервале температур 20—180° C составляло 30 $см^{-1}$.

Следует заметить, что полоса поглощения анилина, лежащая у 1,69 μ (C—H), не изменила своего положения и интенсивности как при растворении анилина в вышеуказанных растворителях, так и при повышении температуры.

Наблюденные малые смещения 1,51 μ полосы анилина в сторону коротких длин волн характеризуют упрочнение связи N—H. Это изменение колебательной энергии связи N—H, не превышающее нескольких сот малых калорий, является, повидимому, результатом изоляции молекул анилина от взаимодействия с окружающими однотипными молекулами. Растворитель, независимо от его природы, и повышение температуры вызывают уменьшение и полное нарушение этого взаимодействия.

Малые изменения энергии связи N—H и отсутствие изменений в колебаниях C—H фенильной группы характеризуют также тот факт, что взаимодействие молекул чистого анилина осуществляется в основном аминогруппами молекул, причем эта ассоциация ограничена, вероятно, димерами. Силы, обуславливающие эту связь, принадлежат, повидимому, к ван-дер-ваальсовскому типу, однако не исключена возможность, что в ассоциированных молекулах «концентрированного» чистого анилина имеется очень слабая водородная связь типа N—H...N, как это имеет место в молекулах аммиака [8].

Смещение основной колебательной полосы связи N—H анилина на 0,05 μ в коротковолновую область спектра при его растворении в ацетоне было также замечено Горди [6]. Им же такое смещение было обнаружено

и для 50% смесей: анилин+бензол и анилин+нитробензол [7]. Из обнаруженного нами единообразного характера смещения независимо от природы растворителя следует, что в смеси анилин+ацетон не имеет места взаимодействие молекул анилина с молекулами ацетона посредством образования водородной связи типа N—H...O, как было предположено Горди [6], а также, что наше первоначальное объяснение смещения полосы 1,04 μ анилина в 50% смеси анилина с нитробензолом взаимодействием поляризованных групп NH_2 и NO_2 [1] не соответствует действительности. Ацетон и нитробензол, так же как и любой другой исследованный нами растворитель, является, повидимому, только агентом, нарушающим взаимодействие молекул анилина друг с другом.

2. Фенол. Молекулы фенола в концентрированном (нерастворенном) состоянии, как известно, сильно ассоциированы посредством образования между молекулами водородных связей типа O—H...O.

В результате растворения фенола в нейтральных растворителях (четыреххлористый углерод, бензол) эти водородные связи разрываются и появляются свободные молекулы фенола, число которых растет при его дальнейшем разбавлении. При достаточно малой концентрации присутствуют только свободные молекулы.

Это неоднократно подтверждалось исследованиями инфракрасных спектров растворов фенола в различных растворителях.

Горди и Нильсен [9] для фенола, растворенного в бензоле при концентрации 0,95 моль/л, получили в области основных частот колебаний O—H группы фенола две полосы поглощения, одна из которых (2,79 μ) соответствовала колебаниям указанных групп свободных молекул фенола, другая (2,96 μ) — колебаниям этих групп в ассоциированных молекулах.

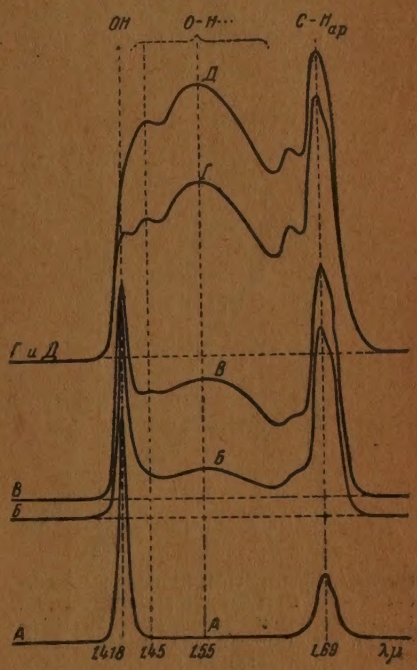


Рис. 2. Кривые поглощения раствора фенола в CCl_4 при температуре 20° и при концентрациях: 0,1 моль/л (*А*), 1 моль/л (*Б*), 3 моль/л (*В*), 10 моль/л (*Г*), 15 моль/л (*Д*)

При уменьшении концентрации фенола до 0,23 моль/л ими был получен только один максимум поглощения, лежащий у 2,79 μ; наоборот, при большой концентрации (5 моль/л) этот максимум отсутствовал, а поглощение у 2,96 μ сильно увеличилось — все молекулы участвуют в водородной связи.

Аналогичные результаты были получены Фоксом и Мартином [10], которые, исследуя спектр поглощения фенола в растворе четыреххлористого углерода, нашли максимум поглощения полосы OH для ассоциированного фенола в положении 2,87—2,97 μ и для мономолекулярного фенола — у 2,77 μ.

Для истолкования дальнейших результатов нами были также получены спектограммы фенола, растворенного в четыреххлористом углероде при различных концентрациях, а также спектрограммы кристаллического, расплавленного и растворенного фенола при различных температурах В последнем случае, также как и для анилина, применялись запаянные эвакуированные кюветы.

На рис. 2 представлены записанные на нашей установке кривые поглощения для раствора фенола в четыреххлористом углероде при температуре 20° и концентрациях: 0,1 моль/л — кривая *А*, 1 моль/л—кривая *Б*, 3 моль/л — *В*, 10 моль/л — *Г* и 15 моль/л — кривая *Д*.

Неодинаковая высота максимума у 1,69 μ, соответствующего колебаниям С—Н фенильных групп, обусловлена различными эффективными толщинами фенола и различным усилением.

Сравнение кривых обнаруживает появление широкой полосы поглощения, сильно смещенной в область больших длин волн относительно острого «пика» (кривая *А*) мономолекулярного фенола, лежащего у 1,418 μ*, причем эта широкая полоса имеет два максимума (кривая *Д*), лежащих соответственно у 1,45 и 1,55 μ. При меньшей концентрации фенола в CCl_4 (кривая *Г*) появляется максимум, соответствующий колебаниям свободных групп ОН фенола. Эти три максимума соответствуют различным степеням ассоциации молекул. В связи с этим интересно указать, что максимум полосы О—Н ассоциированных молекул кристаллического фенола еще сильнее смещен в сторону больших длин волн и обнаружен нами у 1,6 μ. Это находится в согласии с данными Браттайна [12], получившего полосу О—Н кристаллического фенола у 3,1 μ, в то время как для фенола в расплавленном состоянии при температуре 42° она оказалась у 2,96 μ. Им же было показано, что эта полоса при повышении температуры расплавленного фенола до 101° еще сильнее смещается в сторону меньших длин волн (2,92 μ).

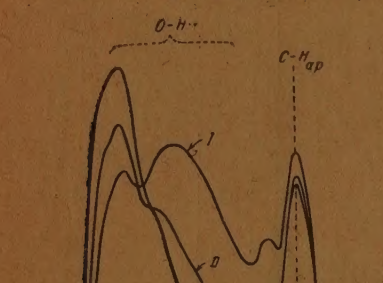


Рис. 3. Спектрограммы фенола, растворенного в CCl_4 при концентрации 15 моль/л и при температурах: 20° (кривая *I*), 60° (кривая *II*) и 150° (кривая *III*)

Полученные нами спектрограммы для фенола, растворенного в CCl_4 в концентрации 15 м/л при различных температурах: 20, 60, 150° (рис. 3, кривые *I*, *II*, *III*, соответственно), обнаруживают следующие изменения двойной «ассоциированной» полосы. При увеличении температуры максимум у 1,45 μ возрастает и несколько смещается в сторону коротких волн. Это является, повидимому, также результатом того, что при повышении температуры степень ассоциации молекул фенола уменьшается.

2. Анилин + фенолы

Нами были получены интересные результаты при исследовании спектров поглощения смесей анилина с фенолами (фенол, *р*-нитрофенол, 1,2,6 динитрофенол, *s*-тринитрофенол), а также смесей анилина с карбоновыми кислотами (уксусная, трихлоруксусная, *о*-фосфорная).

Кривая *I* рис. 4 воспроизводит запись прибором суммарного спектра поглощения двух растворов: фенола в CCl_4 (концентрация 2 моль/л) и анилина в CCl_4 (1 : 30 по объему), помещенных друг за другом в различных отделениях двойной кюветы.

* Такой же острый максимум для фенола, растворенного в CCl_4, был найден ранее Вульфом и Лидделом [11].

Кривая *II* получена для перемешанных растворов в такой же двойной кювете. Кривая *III* представляет собою кривую, записанную прибором в том случае, когда в одном пучке компоненты разделены, в другом — смешаны. Она дает, таким образом, сравнение спектров поглощения разделенных и смешанных компонент, т. е. разницу между кривыми *I* и *II*. Одинаковая высота максимума у 1,69 μ в первых двух кривых и отсутствие в этом месте отклонений от нулевой линии на кривой *III* характеризуют хорошее соблюдение одинаковых толщин и концентраций исследуемых веществ, помещенных в оба пучка излучения.

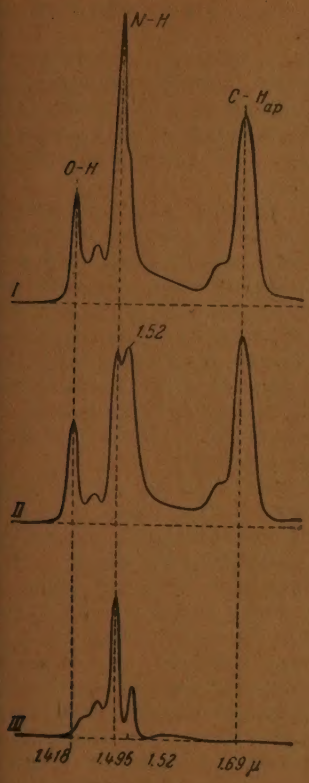


Рис. 4. Кривая *I* — суммарный спектр поглощения растворов фенола в CCl_4 (концентрация 2 моля/л) и анилина в CCl_4 (1 : 30 по объему), помещенных друг за другом в различных отделениях двойной кюветы. Кривая *II* — поглощение перемешанных растворов фенола и анилина в CCl_4 в такой же двойной кювете. Кривая *III* — дифференциальная кривая, показывающая разницу в поглощении смешанных компонент относительно разделенных

Анализ этих спектральных кривых обнаруживает, что в спектре поглощения смеси появилась у 1,52 μ новая полоса, не имеющаяся в спектрах компонент, которую можно назвать «полосой междумолекулярного взаимодействия» анилина и фенола, причем сильное уменьшение поглощения у 1,5 μ (N—H колебания в аминогруппе анилина), а также небольшое уменьшение поглощения в области 1,45 μ (колебания слабо связанных водородной связью O—H-групп фенола) характеризуют тот факт, что взаимодействием в сильной

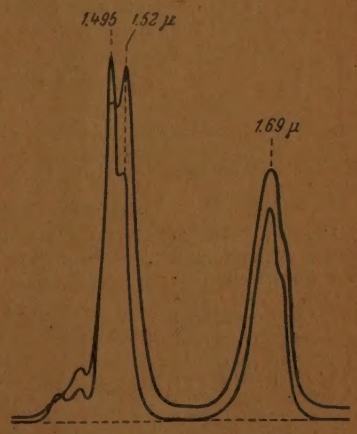


Рис. 5. Спектрограмма раствора анилина (30% по объему) и *p*-нитрофенола (40%) в CCl_4 (30%) при температуре 180°

степени затрагивается аминогруппа и в меньшей степени O—H-группа молекул.

Такую же вновь появившуюся полосу у 1,52 μ мы получили для смеси анилин + *p*-нитрофенол в растворе CCl_4 (рис. 5), причем высота этой новой полосы, так же как и в случае смеси анилин + фенол, изменялась пропорционально изменению концентрации *p*-нитрофенола (или фенола). Аналогичный, но менее острый максимум был получен также для смеси анилина с 1,2,6-динитрофенолом в растворе CCl_4. В этом случае, однако, эту новую полосу взаимодействия удалось получить лишь при высокой темпе-

ратуре смеси (180° С), что подтверждает предположение, согласно которому в междумолекулярном взаимодействии участвуют свободные или слабо связанные О—Н-группы фенола, которые в 1,2,6-динитрофеноле, по-видимому, прочно связаны с кислородом соседних нитрогрупп сильными внутримолекулярными водородными связями.

Рис. 6. Кривая *I*—участок кривой пропускания раствора уксусной кислоты в CCl_4 ($^1/_3$ по объему). Кривая *II*—участок кривой пропускания смеси раствора анилина в CCl_4 (1 : 30 по объему) с уксусной кислотой (1 часть по объему кислоты на две части раствора анилина). Кривая *III* — поглощение раствора анилина в CCl_4, выделенного из спектра его смеси с уксусной кислотой

Действительно, полученные для 1,2,6-динитрофенола спектрограммы не обнаруживают острого максимума, соответствующего колебаниям свободных О—Н-групп ни в твердом, ни в расплавленном при температуре 150° С, ни в растворенном в CCl_4 состояниях.

В случае смесей анилин + *s*-тринитрофенол (пикриновая кислота) мы, однако, не получили нового максимума, что, повидимому, обусловлено либо слабой растворимостью пикриновой кислоты в растворе анилина + CCl_4, либо тем, что в этом соединении водород группы ОН еще сильнее связан с кислородом соседней нитрогруппы.

Для дальнейшей интерпретации результатов были получены также спектрограммы растворов анилина в уксусной кислоте, а также расплавленного солянокислого анилина.

Следует отметить большое преимущество дифференциальной методики перед обычным способом получения полос поглощения в виде провалов на кривой пропускания исследуемого объекта. На рис. 6 (кривая *II*) показан участок кривой пропускания смеси раствора анилина в CCl_4 (по объему 1 : 20) с уксусной кислотой (1 часть кислоты на 3 части раствора анилина по объему). Вследствие сильного поглощения водой, присутствующей в кислоте, двойной максимум анилина проявляется весьма слабо на крутом спаде кривой пропускания. Однако, поместив во второй, компенсирующий, пучок дифференциальной схемы одну уксусную кислоту с той же концентрацией и эффективной толщиной слоя и исключив, таким образом, из спектра поглощение кислоты, можно весьма отчетливо, как это показывает кривая *III*, выделить только полосу поглощения анилина, растворенного в кислоте. Таким образом, как и в случае смесей анилина с фенолами, при растворении анилина в уксусной кислоте появляется новая полоса, положение которой не меняется (1,52 μ) при изменении концентрации кислоты, причем при увеличении концентрации величина поглощения в этой полосе увеличивается, а в полосе N—H анилина уменьшается*, как это показывают спектрограммы на рис. 7.

Появление полосы 1,52 μ можно объяснить, исходя из того, что между молекулами анилина, обладающего слабыми основными свойствами, и мо-

* Из-за нелинейности амплитудной характеристики электрической части нашей установки точное определение величины поглощения в этих полосах затруднительно и приходится ограничиваться лишь качественными, однако достаточно характерными результатами.

лекулами слабой кислоты (фенолы, уксусная кислота) образуется водородная связь:

$$N \ldots H—O,$$

протон гидроксильной группы оттягивается азотом аминогруппы.

При этом уменьшается частота колебаний N—H-связи (на 100 $см^{-3}$ для первого обертона). Полный переход протона кислоты к аминогруппе анилина здесь не имеет места, так как этот акт настолько сильно изменяет колебания N—H, что полоса поглощения, соответствующая первому обер-

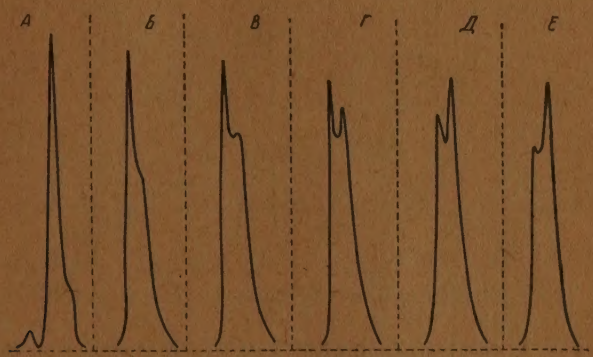


Рис 7. Полоса поглощения раствора анилина в CCl_4 (1 : 20) +уксусная кислота при различных концентрациях последней: *А* — 1 : 60, *Б* — 1 : 20, *В* — 1 : 5, *Г* — 1 : 3, *Д* — 1 : 1, *Е* — 3 : 2 по объему относительно раствора анилина

тону этих колебаний, вообще не обнаруживается в области 1,0 —1,9 μ, как показывает приведенная на рис. 8 (кривая *I*) спектрограмма расплавленного солянокислого анилина**.

Это находится в согласии с данными Фрейманнов и Румфа [4], также не обнаруживших полосу поглощения 1,04 μ, соответствующую второму обертону колебаний N—H в заряженной группе—$\overset{+}{N}H_3$ водных растворов различных аммониевых солей.

Данные спектров комбинационного рассеяния для различных алифатических аминов [13], в которых четырехвалентный азот имеет избыточный положительный заряд, также обнаруживают весьма значительное смещение (порядка 300—400 см) в область меньших частот линии, характеризующей колебания N—H в группах —$\overset{+}{N}H_3$ или =$\overset{+}{N}H_2$ с одновременным уменьшением ее интенсивности.

Далее, тот факт, что для случая таких кислот, как трихлоруксусная или ортофосфорная, взятых нами в качестве второй компоненты бинарной смеси, при их взаимодействии с анилином выпадает осадок — соответствующая соль анилина, позволяет заключить, что полный переход протона кислоты на аминогруппу анилина (слабого основания) осуществляется только при взаимодействии последнего с сильными кислотами. В слабых же кислотах, таких как фенолы и уксусная кислота, имеет место лишь слабая водородная связь указанного выше типа, результатом которой являются наблюдаемые нами небольшие изменения энергии связей N—H анилина.

** В спиртовом растворе солянокислого анилина мы также не обнаружили полосы поглощения N—H в области 10—1,9 μ.

Возвращаясь к рис. 4, следует обратить внимание на тот факт, что в результате взаимодействия анилина с фенолом (в растворе CCl_4) острая полоса поглощения у 1,418 μ, соответствующая колебаниям свободных О—Н-групп фенола в смеси, осталась без изменений, в то время как поглощение у 1,45 μ, соответствующее колебаниям весьма слабо связанных (междумолекулярной водородной связью) О—Н-групп, несколько уменьшилось, что также характеризуется подъемом в этом месте дифференциальной кривой *III*. Из этого факта можно было бы сделать вывод, что в образовании водородной связи фенола с анилином участвуют не сво-

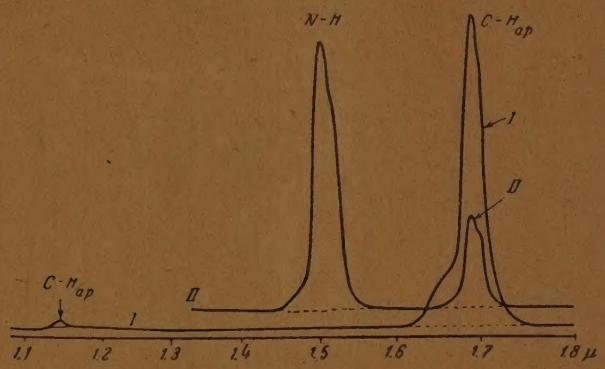


Рис. 8. Спектрограммы расплавленного солянокислого анилина при температуре 200° и толщине слоя 2 мм (кривая *I*) и чистого жидкого анилина при толщине слоя 1 мм (кривая *II*)

бодные, а связанные группами О—Н-молекулы фенола. Более правдоподобным нам представляется то объяснение наблюдений, что связь анилина с фенолом обусловливается именно О—Н-группами свободных молекул фенола, однако из-за существующего динамического равновесия

$$\left[\mathrm{Ph{-}O{-}H}\right]_{\text{своб}} \rightleftarrows \left[\mathrm{Ph{-}O{-}H\cdots}\right]_n$$

число свободных молекул фенола все время пополняется, поэтому поглощение, обусловленное ими в смеси, не изменяется, в то время как уменьшается поглощение, обусловленное ассоциированными молекулами фенола, связанными [О—Н...]-группами.

В заключение остановимся на другом возможном объяснении полученных результатов.

Обращая внимание на структуру 1,5 μ полосы анилина, растворенного в четыреххлористом углероде (и других растворителях) при малой концентрации (рис. 1), можно видеть, что эта полоса состоит, как было выяснено вначале, из трех компонент: очень сильной у 1,495 μ, менее сильной у 1,450 μ и совсем слабой у 1,520 μ, проявляющейся только в виде намека на длинноволновом спаде основной полосы. Принимая во внимание положение этой слабой полосы и то обстоятельство, что обнаруженная нами новая полоса в исследованных смесях всегда появляется именно в том же самом месте, можно предположить, что в результате взаимодействия анилина с фенолом и другими слабыми кислотами имеет место перераспределение форм колебания в молекуле анилина, в результате которого колебания чистого анилина, характеризуемые очень слабой полосой поглощения у 1,52 μ, начинают проявляться в большей мере за счет уменьшения амплитуды характеристических колебаний, определяющих наличие полос поглощения 1,45 и 1,495 μ, величина поглощения в которых действительно уменьшается параллельно с увеличением поглощения в новой полосе у 1,52

Выводы

Методом дифференциальных инфракрасных спектров поглощения в области 1,0 —1,9 μ на регистрирующем спектральном приборе большой дисперсии получены спектры поглощения анилина и фенола, растворенных в четыреххлористом углероде и других растворителях, при различных концентрациях и температурах.

Установлено смещение и разделение компонент полосы 1,5 μ анилина в результате его растворения в четыреххлористом углероде, хлороформе, диоксане, ацетоне, бензоле и нитробензоле, вызванное нарушением слабой ассоциации молекул анилина, имеющей место в жидком анилине.

Установлены изменения в спектре поглощения фенола при переходе из кристаллического в жидкое и растворенное состояния при различных концентрациях и температурах, подтверждающие ассоциацию фенола.

Исследованы молекулярные соединения анилина с фенолами (фенол, *p*-нитрофенол, *m*-динитрофенол, *s*-тринитрофенол), а также соединение анилина с уксусной кислотой в растворе четыреххлористого углерода при различных концентрациях. Обнаружено в спектрах поглощения этих смесей присутствие новой полосы у 1,52 μ, которая не встречается в спектрах компонент. Получен также спектр поглощения расплавленного и растворенного в спирте солянокислого анилина, при этом не обнаружено в исследуемой области спектра полосы поглощения, соответствующей колебаниям N—H в заряженной группе—$\overset{+}{N}H_3$.

Предлагаются возможные объяснения относительно происхождения полосы у 1,52 μ в вышеуказанных смесях.

Приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, под непосредственным руководством которого была проведена настоящая работа.

Гос. Ордена Ленина оптический институт
Ленинград

Поступила
II. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Теренин и Н. Ярославский, Acta Phys.-chim. URSS, **17**, 240, 1942. См. также Ю. Корсуновский, Изв. АН, Сер. физ., 5, № 2—3, 184, 1941.
2. А. Теренин и Н. Ярославский, Изв. АН, Сер. физ., **9**, № 3, 203, 1945.
3. Kinsey a. Ellis, J. Chem. Phys., **5**, 399, 1937.
4. Freymann et al., J. de phys. et rad., **7**, 30, 1936.
5. Buswell, Dowing a. Rodebusch, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2759, 1940.
6. Gordy, J. Am. Chem. Soc., **59**, 464, 1937.
7. Gordy, J. Chem. Phys., **7**, 170, 1939.
8. Сыркин и Дяткина, «Химическая связь и строение молекул», 333 стр., Госхимизд., 1947
9. Gordy a. Nelsen, J. Chem. Phys., **6**, 12, 1938.
10. Fox a. Martin, Nature, March 20, **139**, p. 507, 1937.
11. Wulf a. Liddel, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1464, 1935.
12. Brattain, J. Chem. Phys., **6**, 298, 1938.
13. Edsall, J. Chem. Phys., **5**, 225, 1937.

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ СООТВЕТСТВИИ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ И ВАЛЕНТНЫХ СТРУКТУР

М. Е. Дяткина

При произведенном в 1934 г. количественном сопоставлении двух методов квантовой химии для молекул углеводородов с сопряженными двойными связями Веланд [1] показал, что если приравнять энергию резонанса молекулярных орбит, выраженную в β, и энергию резонанса по методу валентных структур, выраженную в α, то для всех углеводородов с шестичленными кольцами, для которых рассчитаны энергии резонанса по обоим методам, отношение β/α имеет постоянное значение 0,54—0,55, а для всех полиенов с открытыми цепями оно составляет 0,49.

Такое постоянство отношения β/α рассматривается обычно как подтверждение правильности квантовохимических расчетов.

Однако возникает вопрос о причине отличия отношения β/α для шестичленных колец и открытых цепей. Можно было бы думать, что теоретические расчеты энергии резонанса, основанные на предположении о равенстве всех обменных интегралов между соседними атомами в методе валентных структур или о равенстве резонансных интегралов в методе молекулярных орбит, не применимы для полиенов, так как в этих соединениях расстояния в ординарных и двойных связях отличаются друг от друга, и нельзя считать все обменные и, соответственно, резонансные интегралы одинаковыми. Неравенство расстояний позволяет понять тот факт, что значения α и β, найденные путем приравнивания вычисленных и опытных энергий резонанса бутадиена, отличаются от соответствующих величин, полученных из опытных энергий резонанса ароматических углеводородов. Но поскольку, принимая все интегралы одинаковыми, мы вносим в расчеты по обоим методам ошибку одинакового знака, отнюдь не очевидно, что неравенство расстояний должно приводить к уменьшению отношения β/α.

Далее, Веланд нашел, что хотя оба метода дают одно и то же качественное объяснение существованию свободных радикалов, количественного соответствия между найденными значениями выигрыша энергии резонанса при диссоциации нет. Отношение β/α, полученное путем приравнивания величин добавочной энергии резонанса, рассчитанной по методу молекулярных орбит (в обычных предположениях этого метода) и по методу валентных структур (с рядом дополнительных допущений), всегда больше, чем для углеводородов, и изменяется в очень широких пределах—от 0,59 до 0,93. Веланд пытался объяснить это расхождение пренебрежением структурами с растянутыми связями, но это объяснение нельзя считать достаточным. Такое пренебрежение должно было бы привести к уменьшению энергии резонанса по методу валентных структур и, следовательно, к уменьшению, а не к увеличению отношения β/α. Действительно, число и роль пренебрегаемых структур в радикале больше, чем в изолированной арильной группе. В фенилметиле, например, в расчет принимаются только 5 структур из 14, т. е. 35,8% от числа всех структур, а в бензоле 2 из 5, т. е. 40%.

В работе Сыркина и Дяткиной [2] было установлено, что для пяти- и трехчленных колец отношение β/α также сильно отличается от значения, найденного для молекул с шестичленными кольцами*.

Таким образом, наряду со случаями согласия обоих методов имеется ряд необъясненных случаев несоответствия. Это побудило нас исследовать вопрос о том, как влияет на отношение β/α наличие в системе гетероатома и, следовательно, различных резонансных и обменных интегралов.

В табл. 1 сопоставлены энергии резонанса шестичленных азотистых гетероциклов, вычисленные [4] по обоим методам при одинаковом значении отношения резонансных интегралов CN и CC в методе молекулярных орбит (γ) и обменных интегралов CN и CC в методе валентных структур (η/α) и величины β/α, найденные путем приравнивания этих энергий резонанса.

Таблица 1

Молекула	$\gamma = \eta/\alpha$	Энергия резонанса		β/α
		по методу валентных структур	по методу молекул. орбит	
Пиридин	1,5	1,30 α	—	—
	1,73	1,41	2,52 β	0,56
	2	1,52	2,72	0,56
Парапиразин	2	1,97	3,48	0,56
Метапиразин	2	1,88	3,38	0,555
Бензол	1	1,1	2	0,55
γ-Винилпиридин	1	1,71	3,12	0,55

Для сравнения приведены также данные для бензола. Как видно из табл. 1, отношение β/α практически не меняется при наличии гетероатома.

С другой стороны, в случае открытых цепей с гетероатомом на конце системы сопряженных связей (табл. 2) отношения β/α оказываются еще меньше, чем для углеводородов с открытыми цепями, особенно при наличии двух гетероатомов.

Таблица 2

Молекула	$\gamma = \eta/\alpha$	Энергия резонанса		β/α
		по методу валентных структур	по методу молекул. орбит	
$CH_2 = CH - CH = X$	1	0,25 α	0,47 β	0,49
	1,41	0,19	0,41	0,47
	2	0,15	0,32	0,47
$CH_2 = CH - CH = CH - CH = X$	1	0,48	0,99	0,49
	2	0,38	0,80	0,47
$X = CH - CH = X$	1,41	0,11	0,24	0,45
	2	0,16	0,34	0,47
$X = CH - CH = CH - CH = X$	2	0,30	0,68	0,44
$CH_2 = CH - X = CH_2$	1,41	0,39	0,77	0,50
	2	0,65	1,22	0,52
$CH_2 = CH > C = X$, $CH_2 = CH$	1	0,44	0,90	,49
	2	0,29	0,62	,47

* Мы не останавливаемся на несоответствии методов, которое наблюдается по данным Веланда для четырех- и восьмичленных колец. Этот факт был объяснен Веландом в другой работе наличием у таких систем вырожденного уровня [3].

Из всей совокупности данных можно заключить, что постоянства отношения β/α отнюдь нет. На наш взгляд это естественно, так как едва ли можно ожидать точного совпадения результатов двух приближенных методов, основанных на сильно отличающихся друг от друга физических представлениях. Определенные вариации величины β/α при переходе от одних систем к другим должны иметь место, так как разные методы поразному реагируют на изменение характера системы сопряженных связей при переходе от одной молекулы к другой. Для того чтобы выявить причины этого непостоянства, следует обратить внимание на отличия в физических предпосылках обоих методов.

Как указал в 1934 г. Гюккель [5], для метода валентных структур характерно преувеличение роли отталкивания несвязанных электронов, в то время как метод молекулярных орбит пренебрегает этим отталкиванием. Это проявляется, в частности, в выборе величины аддитивной энергии, т. е. той энергии, которую имела бы молекула в отсутствие резонанса. В методе молекулярных орбит эта энергия приравнивается сумме энергий изолированных связей, а в методе валентных структур при вычислении энергии структуры отнесения из суммы энергии изолированных π-связей вычитается энергия отталкивания электронов между всеми парами соседних атомов, не связанных в данной структуре π-связью.

Мы полагаем, что именно это отличие и является причиной наблюдаемых закономерностей в значениях отношения β/α.

Таблица 3

Молекула	Число связей		Число отталкиваний		Обменная часть аддитивной энергии структуры отнесения в методе валентных структур		Обменная часть аддитивной энергии в методе молекул. орбит		Отношение коэффиц. при обменных частях аддитивной энергии при $\eta/\alpha=\gamma=2$
	CC	CN	CC	CN		при $\eta/\alpha=2$		при $\gamma=2$	
Бензол	3	—	3	—	$\frac{3}{2}\alpha$	$1{,}5\alpha$	6β	6β	0,25
Пиридин	2	1	2	1	$\alpha+\frac{1}{2}\eta$	2α	$4\beta+2\gamma$	8β	0,25
Пиразин	1	2	1	2	$\frac{\alpha}{2}+\eta$	$2{,}5\alpha$	$2\beta+4\gamma$	10β	0,25
Триазин	—	3	—	3	$\frac{3}{2}\eta$	3α	6γ	12β	0,25
γ-Винилпиридин	3	1	3	1	$\frac{3}{2}\alpha+\frac{1}{2}\eta$	$2{,}5\alpha$	$6\beta+2\gamma$	10β	0,25
Бутадиен	2	—	1	—	$\frac{3}{2}\alpha$	$1{,}5\alpha$	4β	4β	0,37
$CH_2=CH-CH=X$	1	1	1	—	$\frac{\alpha}{2}+\eta$	$2{,}5\alpha$	$2\beta+2\gamma$	6β	0,42
$X=CH-CH=X$	—	2	1	—	$\frac{\alpha}{2}+2\eta$	$3{,}5\alpha$	4γ	8β	0,44
Гексатриен	3	—	2	—	2α	2α	6β	6β	0,33
$CH_2=CH-CH=CH-CH=X$	2	1	2	—	$\alpha+\eta$	3α	$4\beta+2\gamma$	8β	0,37
$X=CH-CH=CH-CH=X$	1	2	2	—	2η	4α	$2\beta+4\gamma$	10β	0,40
$CH_2=CH-X=CH_2$	1	1	—	1	$\alpha+\frac{1}{2}\eta$	2α	$2\beta+2\gamma$	6β	0,33

Для подтверждения этой гипотезы мы сопоставили в табл. 3 число связей, число отталкиваний и обменные части аддитивных энергий рассмотренных нами систем по обоим методам в общем виде и при отношении $\gamma=\eta/\alpha$, равном 2.

Сравним, прежде всего, ароматические и полиеновые углеводороды. В методе молекулярных орбит аддитивные энергии молекул бензола и гексатриена одинаковы. С другой стороны, при расчете по методу валентных структур наличие в циклических системах по сравнению с открытыми цепями лишней перемычки приводит к понижению энергии электронов в изолированной структуре, относительно которой производится отсчет энергии резонанса. В бензоле энергия одной структуры Кекуле равна $C+3\alpha-\frac{1}{2}\cdot 3\alpha=C+\frac{3}{2}\alpha$, а в гексатриене при том же числе двойных связей энергия структуры $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$ составляет $C+3\alpha-2\cdot\frac{\alpha}{2}=C+2\alpha$. Если сопоставить обменные части аддитивных энергий по обоим методам, то оказывается, что отношение коэффициентов при β (в методе молекулярных орбит) и при α (в методе валентных структур) для бензола составляет 0,25, а для гексатриена — 0,33. Поэтому для ароматических молекул энергия резонанса по методу валентных структур несколько завышена по сравнению с открытыми цепями и отношение β/α больше.

Аргументом в пользу приведенной трактовки является произведенный нами расчет энергий резонанса гипотетической системы из шести центров, отличающейся от бензола наличием дополнительной перемычки между атомами в параположении.

В этой системе энергия отталкивания несвязанных электронов повышена еще на $\frac{\alpha}{2}$. Аддитивная энергия в методе валентных структур составляет всего $C+\alpha$, тогда как в методе молекулярных орбит аддитивная энергия этой системы равна $C+6\beta$, как и для других систем с тремя двойными связями. В результате энергия резонанса по методу валентных структур оказывается очень большой (1,76 α), тогда как по методу молекулярных орбит она составляет 1,66 β. В рамки изложенной трактовки полностью укладываются наши результаты для систем с гетероатомами.

Постоянство отношения β/α для бензола, пиридина, пиразинов, триазина и γ-винилпиридина естественно, так как во всех этих системах введение гетероатома не меняет соотношения между энергией связей и энергией отталкивания в структуре отнесения в методе валентных структур и соотношение между аддитивными энергиями по методам валентных структур и молекулярных орбит для гетероциклов остается таким же, как и для бензола. С другой стороны, понижение отношения β/α в открытых цепях с одним и, особенно, с двумя гетероатомами на конце цепи связано с изменением соотношения между энергиями связей и отталкивания. Наличие гетероатома повышает аддитивные энергии пиридина и системы $CH_2=CH-CH=CH-CH=X$ в методе молекулярных орбит в одинаковой степени. В методе же валентных структур в пиридине при наличии двух связей CC и одной связи CX учитывается отталкивание двух пар электронов атома CC с энергией $-2\cdot\frac{\alpha}{2}$ и одной пары электронов атомов C и X с энергией $\frac{1}{2}\eta$, тогда как в молекуле $CH_2=CH-CH=CH-CH=X$ при том же числе связей CC и CX учитывается только отталкивание двух

пар электронов атомов CC, а величина η в энергии отталкивания не участвует. Поскольку η больше α, разница между энергией отталкивания в пиридине и бензоле больше, чем разница соответствующих величин в $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}X$ и гексатриене.

Аддитивная энергия по методу валентных структур при переходе от гексатриена к $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}X$ увеличивается больше, чем при переходе от бензола к пиридину, и отношение аддитивных энергий по обоим методам составляет для $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}X$ 00,3. В результате энергия резонанса, рассчитанная по методу валентных структур для открытых цепей с гетероатомом на конце, оказывается пониженной, что и приводит к дальнейшему снижению отношения β/α по сравнению с углеводородами.

Еще сильнее понижено отношение β/α для открытых цепей с двумя гетероатомами, особенно для $X{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}X$. Дело в том, что в $X{=}CH{-}CH{=}X$ и $X{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}X$ имеются две прочные связи CX, но учитывается отталкивание несвязанных электронов только атомов CC. Отношение аддитивных энергий по обоим методам в этих случаях максимально и энергии резонанса по методу валентных структур снижены сильнее всего.

Для системы $CH_2{=}CH{-}X{=}CH_2$ отношение β/α несколько больше, чем для полиеновых углеводородов, и приближается к значению, характерному для шестичленных колец. В данном случае аддитивная энергия в методе валентных структур понижена, так как в нее включено отталкивание несвязанных электронов атомов C и X.

Расчет энергии резонанса ортопиразина не может привести к однозначным результатам, так как неизвестно значение обменного или резонансного интегралов атомов NN и имеется неопределенность в выборе структуры отнесения. Тем не менее представляет интерес произвести этот расчет при каком-либо произвольном значении интегралов связи NN, например, приняв их равными соответствующим величинам для связи CC и сравнить результаты расчетов по методам молекулярных орбит и валентных структур, так как выбор той или иной структуры отнесения должен в этих двух случаях по-разному сказываться на результатах. В методе молекулярных орбит изменение выбора структуры отнесения это только изменение суммы энергий связей; в методе же валентных структур, кроме суммы энергий связей, меняется также энергия отталкивания. Если в качестве структуры отнесения выбрана структура , то все связи сравнительно слабые, а отталкивание, напротив, очень сильное, так как оно включает взаимодействие двух пар несвязанных электронов атомов C и N. Аддитивная энергия по методу валентных структур в этом случае сильно занижена, и энергия резонанса и отношение β/α должны быть больше, чем у ароматических углеводородов. При другой структуре отнесения учитываются прочные связи, и слабое отталкивание, так что можно ожидать понижения энергии резонанса и отношения β/α. Произведенное в табл. 4 сопоставление результатов расчетов по обоим методам полностью подтверждает высказанные предположения.

Если изложенные представления правильны, то можно было бы ожидать изменения отношения β/α и в других случаях, когда меняется соотношение между энергиями связей и отталкивания. Это имеет место, например, при переходе от бензола к ароматическим углеводородам с конденсированными или сопряженными кольцами. В табл. 5 приведено соотношение между числом связей и отталкиваний для ряда сложных ароматических углеводородов и показано, что при конденсации или сопряжении колец отношение аддитивных энергий по методам валентных структур и

Таблица 4

Структура отнесения	Энергия резонанса при $\eta/\alpha=\gamma=2$		β/α	Число связей		Число отталкиваний		Обменная часть аддитивной энергии		Отношение коэфф. при обменных частях аддит. энергии
	по методу валентных структур	по методу молекулярных орбит		C=N	CN	C=N	CN	в методе валентн. структур	в методе молекул. орбит	
								$\gamma=2\alpha$		
	3,52 α	5,16 β	0,61	3	—	1	2	$\frac{5}{2}\alpha-\eta=\frac{\alpha}{2}$	6 β	0,08
	0,52	1,16	0,52	1	2	3	—	$2\eta-\frac{\alpha}{2}=\frac{7}{2}\alpha$	$2\beta+4\gamma=10\beta$	0,35

молекулярных орбит уменьшается. Можно, следовательно, ожидать, что для конденсированных и сопряженных систем энергии резонанса по методу валентных структур будут несколько завышены и отношение β/α должно расти с увеличением числа конденсированных ими сопряженных колец. К сожалению, мы располагаем точными значениями энергий резонанса по методу валентных структур только для бензола и нафталина, а в этих случаях различие в соотношении между числом связей и числом отталкиваний еще слишком мало для того, чтобы сказаться на отношении β/α. Для более сложных молекул не приходится даже надеяться произвести точный расчет энергии резонанса по этому поводу, так что строгое сопоставление невозможно, но тем не менее нам представляется заслуживающим внимания рост отношения β/α при использовании приближенных значений энергии резонанса по методу валентных структур, вычисленных Веландом [6] (табл. 5, последние три столбца). Эти величины, полученные с помощью эмпирического правила, конечно, сугубо приближенные. Особенно опасно с точки зрения достоверности интересующих нас выводов то, что для нафталина результат Веланда несколько выше точного значения, так что не исключено, что и в других случаях энергии резонанса, найденные Веландом, выше истинных. Но все-таки в случае нафталина ошибка в найденной Веландом величине меняет отношение β/α сравнительно мало. Поэтому едва ли можно объяснить все наблюдаемые случаи заметного повышения отношения β/α только неточностью расчетов Веланда. Можно полагать, что рост величины β/α имеет место в действительности и это отношение должно быть еще выше для молекул типа пирена, перилена, коронена и т. д.

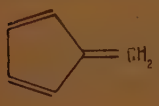
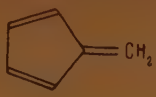
Особый интерес в проблеме соответствия двух методов представляют пятичленные кольца (табл. 6). Метод молекулярных орбит приводит к естественному результату, что при переходе от системы к  энергия резонанса заметно увеличивается (от 0,90 β до 1,46 β), поскольку добавочная перемычка делает возможной дополнительную делокализацию π-электронов. Еще больше относительное увеличение энергии резонанса по методу молекулярных орбит для соответствующих систем с гетероатомом.

Таблица 5

Молекула (структура отнесения)	Число связей в структуре отнесения	Число отталкивания	Обменная часть аддитивной энергии		Отношение коэфф. при обменных частях аддитивной энергии	Энергия резонанса		Отношение β/α
			по методу валентных структур	по методу молекулярных орбит		по методу валентных структур	по методу молекулярных орбит	
	3	3	$\frac{3}{2}\alpha$	6 β	0,25	1,1 α	2 β	0,55
	5	6	2 α	10 β	0,20	2,04 α по Веланду 2,08 α	3,68 β	0,55 0,56
	7	9	$\frac{5}{2}\alpha$	14 β	0,18	3,09 α	5,32 β	0,58
	9	12	3 α	18 β	0,17	4,15 α	6,94 β	0,60
	9	12	3 α	18 β	0,17	4,24 α	7,20 β	0,59
	9	12	3 α	18 β	0,17	4,26 α	7,24 β	0,59
	8	11	$\frac{5}{2}\alpha$	16 β	0,16	—	—	—
	10	14	3 α	20 β	0,15	—	—	—
	12	18	3 α	24 β	0,125	—	—	—
	6	7	$\frac{5}{2}\alpha$	12 β	0,21	2,43 α	4,38 β	0,56
	9	11	$\frac{7}{2}\alpha$	18 β	0,20	3,86 α	6,76 β	0,57

=X 0,62 β,
=X 1,16 β при $\gamma=2$.

С другой стороны, по методу валентных структур для систем

$CH_2{=}CH$
$CH_2{=}CH$ >C=CH_2 и 
=CH_2 получаются очень близкие значени

энергий резонанса (0,45α и 0,5α). Казалось бы, что наличие пере

мычки в структуре отнесения
=CH_2 должно было бы

приводить к понижению аддитивной энергии последней системы и, следо вательно, к увеличению, а отнюдь не к уменьшению энергии резонанса п методу валентных структур. Но более подробное рассмотрение кано нических структур циклической системы показывает, что указанная перемычка понижает энергию не только

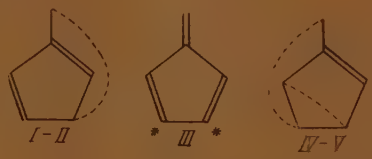
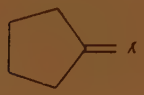


Таблица 6

Молекула	η/α	Энергия резонанса: по методу валентных структур	Энергия резонанса: по методу молекулярных орбит	β/α
 =X	1	0,5 α	1,46 β	0,34
	2	0,41 α	1,16 β	0,35
	1	1,09 α	2,46 β	0,44

структуры отнесения III, но и всех остальных участвующих в резонанс структур. Ни в одной из канонических структур нет связи между атомами отмеченными звездочкой, так как эти атомы отделены друг от друга не четным числом других атомов (тремя). Поэтому при наличии перемычк во всех структурах появляется дополнительное отталкивание и полна энергия системы оказывается пониженной*. Тот факт, что отношение β/ не меняется при введении гетероатома, показывает, что эта величина за висит главным образом от отталкивания электронов атомов СС, имеющег гося во всех структурах, а не от отталкивания несвязанных электроно атомов С и X в структурах I, II и IV, V.

* В связи с нашей трактовкой пониженного отношения для систем с пятичлен ными кольцами следует указать на замечание Паулинга и Веланда [7] о пониженно энергии резонанса радикала флуорила. Как указывали эти авторы, в рамках метод валентных структур радикал флуорил не должен обладать большей устойчивостью чем дифенилметил, так как добавочные структуры, которые можно написать для флуо рила по сравнению с дифенилметилом, являются не каноническими, и если ввести эт структуры в расчет, то обменные интегралы с ними оказываются положительными

Таблица 7

$C_1(\psi_I + \psi_{II})$ $C_2\psi_{III} + C_3(\psi_{IV} + \psi_V)$

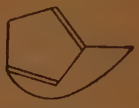
	η/α	C_2/C_1	C_3/C_1	$\frac{C_1^2}{\sum C^2}$	$\frac{C_2^2}{\sum C^2}$	$\frac{C_3^2}{\sum C^2}$
	1	3,16	0,29	2×8,2%	82,2%	2×0,7%
	2	5,53	0,29	2×3%	93,4%	2×0,3%
	2	1,91	−0,63	2×15,5%	56,6%	2×6,2%
	1	1,5	−0,5	2×21%	47,4%	2×5,3%

Описанная выше особенность рассматриваемой системы, а именно наличие во всех структурах дополнительного отталкивания, обусловленного перемычкой, приводит к существенным изменениям в значениях коэффициентов при функциях, описывающих отдельные структуры. Относящиеся сюда данные приведены в табл. 7. Как, видно, для системы =⟩= найденное соотношение коэффициентов при функциях отдельных структур является вполне естественным. Наибольшую роль играет структура =⟩=, заметно меньшую структура с одной растянутой связью и совсем ничтожен вес структуры . При введении гетероатома сильно растет вес первой структуры. С другой стороны, у системы с перемычкой коэффициент при функции, описывающей структуру , оказывается сравнительно не намного большим, чем при структуре . Добавочное отталкивание понижает аддитивные энергии обеих структур, а их обменный интеграл (при $\eta = \alpha$) остается таким же, как и для аналогичных структур в системе =⟩=. Поэтому резонанс сильнее и роль менее выгодной структуры повышается. Еще больше относительное различие коэффициентов $\frac{C_2}{C_1}$ в системах =⟩= и при введении гетероатома. Объяс-

нение заключается, повидимому, в том, что при $\eta > \alpha$ обменный интегра

структур оказывается даже больше, чем

системе . Наиболее резко меняется коэффициент при функции

описывающей структуры типа  , он оказывается отрица

тельным. Это можно понять, если учесть, что такая структура крайн невыгодна. Особенно существенно то, что обменные части недиагонал ных матричных элементов со структурами этого типа положительны

Подтверждением данной выше трактовки являются, по нашему мнению результаты расчетов для молекулы пенталина, состоящей из двух конден сированных пятичленных колец

Мы нашли, что для этой системы отношение β/α составляет 0,44. Эт величина больше, чем для фульвена, но меньше нормального отношени β/α для циклических систем и особенно величины β/α для циклоокта тетраена. Понижение объясняется тем, что в этой системе, в отличие о циклооктатетраена, имеется добавочная перемычка, соединяющая, как в фульвене, атомы, отделенные друг от друга нечетным числом атомов

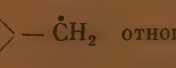
Такая перемычка не дает π-связи ни в одной из канонических структур а приводит всегда только к отталкиванию и понижению полной энерги системы. Вместе с тем в данной системе такая перемычка одна на четыр π-связи, а в фульвене — одна на три π-связи. Поэтому понижение энер гии пенталина, обусловленное наличием этой перемычки, меньше, чем в фульвене, и отношение все же больше, чем в фульвене.

Можно, конечно, указать, что выбор канонических структур является условным и, например, для фульвена можно исходить из ряда структур

I - II III IV' - V'

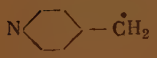
Действительно, легко видеть, что, хотя последние две структуры являются неканоническими, весь ряд представляет собой полный набор линейно независимых структур. При таком выборе структур естественно получается то же самое небольшое значение энергии резонанса фульвена. Но невыгодность канонических структур из-за наличия перемычки, вызывающей дополнительное отталкивание, автоматически переходит и на структуры IV'—V'— линейные комбинации канонических структур I и IV и II и V. При вычислении матричных элементов оказывается, что хотя структурам IV' и V' отвечают диагональные матричные элементы $H_{IV'IV'}$, $H_{V'V'}$, превосходящие по абсолютной величине диагональные матричные элементы $H_{IV\,IV}$ и $H_{V\,V}$, но недиагональные матричные элементы со структурами IV' и V' все сильно положительны и кулоновская и обменная части входят в эти матричные элементы с отрицательными знаками. Вследствие этого коэффициенты при функциях IV' и V' отрицательны.

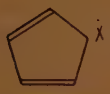
С изложенной выше точки зрения можно попытаться объяснить также расхождение, обнаруженное Веландом [1], между методами молекулярных орбит и валентных структур для свободных радикалов. При расчете добавочного выигрыша энергии π-электронов при диссоциации арилэтанов на свободные радикалы по методу молекулярных орбит энергия половины исходного арилэтана принимается равной просто сумме энергий π-электронов в изолированных арильных группах. С другой стороны, при расчете по методу валентных структур эта энергия уменьшается, так как в аддитивную энергию системы

помимо энергии π-электронов в бензольном кольце входит еще отталкивание несвязанного электрона группы CH_2 от π-электрона соседнего с ним атома фенильного кольца. Это приводит к искусственному повышению энергии резонанса, рассчитанной по методу валентных структур, и увеличению отношения β/α, которое составляет по расчету Веланда для радикала фенилметила 0,707. Справедливость данной интерпретации может быть проведена путем рассмотрения радикалов с гетероатомом. В радикале при расчете по методу валентных структур аддитивная энергия понижена еще сильнее, чем в фенилметиле, из-за увеличенного обменного интеграла между атомами C и X, тогда как в методе молекулярных орбит аддитивная энергия этой системы равна, как и для фенилметила, полной энергии электронов бензола. Поэтому можно ожидать, что для такого радикала отношение β/α будет еще больше, чем для фенилметила. Ход значений β/α (табл. 8) полностью оправдывает высказанные выше предположения. Во всех радикалах с свободным электроном у гетероатома отношение β/α растет при увеличении значения η/α. Напротив, в системе $X{=}CH_2{-}\dot{C}H_2$ и  отношение β/α убывает, так как с ростом прочности связи $X{=}C$ роль отталкивания электронов атомов CC делается меньше.

В радикалах с открытыми цепями число взаимодействий, приводящих к связи, равно числу отталкиваний. В радикалах с арильными группами число отталкиваний превышает число связей. Поэтому аддитивные энергии по методу валентных структур, в последних случаях понижены сильнее, энергии резонанса выше и отношения β/α больше.

Таблица 8

	η/α	Добавочная энергия резонанса по методу		β/α
		валентных структур	молекулярных орбит	
$CH_2=CH-\dot{X}$	1	0,5 α	0,83 β	0,602
	1,41	0,97 α	1,46 β	0,66
	2	1,73 α	2,48 β	0,70
$X=CH_2-\dot{C}H_2$	1,41	0,35 α	0,63 β	0,57
	2	0,23 α	0,48 β	0,48
$CH_2=CH-\dot{X}-CH=CH_2$		При учете только структур со всеми нерастянутыми связями		
	1	0,83 α	1,46 β	0,57
	2	2,45 α		0,61
		При учете всех структур	4 β	
	1	0,86 α		0,59
	2	2,61 α		0,65
	1	0,51 α	0,72 β	0,71
	1,41	0,96 α	1,31 β	0,73
	2	1,70 α	2,24 β	0,76
	1	0,74 α	1,38 β	0,54
	1,41	1,27 α	2,46 β	0,52
	1,73	1,77 α	3,32 β	0,53
	2	2,23 α	4,06 β	0,55
	2	0,44 α	0,68 β	0,65

В радикале  отталкивание больше, чем в открытой системе, но, как и в случае рассмотренных выше молекул с пятичленными кольцами, наличие перемычки понижает энергию не только основной структуры, но и всех остальных канонических структур и поэтому выигрыш энергии резонанса по методу валентных структур и отношение β/α понижены. Повидимому, эта же причина объясняет и тот факт, что по данным Веланда отношение β/α имеет минимальное значение для радикала флуорила, также содержащего пятичленное кольцо.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Выводы

Приведенное сопоставление энергий резонанса, вычисленных по методам молекулярных орбит и валентных структур, приводит к следующим выводам:

1. Отношение величин β/α, полученное путем приравнивания энергий резонанса по обоим методам, не является постоянным. Колебания этого отношения обусловлены различием в способе вычисления аддитивной энергии структуры отнесения, так как метод валентных структур учиты

вает энергию отталкивания несвязанных электронов, а метод молекулярных орбит пренебрегает ею. Совпадения величин β/α можно ожидать только для систем с одинаковым числом связей и пар соседних несвязанных атомов.

2. Отношение β/α для открытых цепей меньше, чем для циклических систем, так как наличие в последних лишней перемычки понижает аддитивную энергию и, следовательно, повышает энергию резонанса в методе валентных структур.

3. Еще больше понижено отношение β/α для открытых цепей с гетероатомами на конце цепи, так как при вычислении аддитивной энергии таких систем в энергию связей входит энергия прочной связи CX, а в энергии отталкивания по методу валентных структур она не участвует, так что аддитивная энергия по последнему методу повышена.

4. Для открытых цепей с гетероатомом внутри цепи отношение β/α больше, чем для углеводородов.

5. Для углеводородов с конденсированными и сопряженными фенильными кольцами можно ожидать увеличения отношения β/α, так как с увеличением степени конденсации или сопряжения растет отношение числа пар несвязанных соседних атомов к числу связей.

6. Пониженные значения энергий резонанса систем с пятичленными кольцами по методу валентных структур могут быть объяснены тем, что наличие перемычки между атомами, отделенными друг от друга нечетным числом атомов, вызывает в этом методе понижение энергий всех резонансных структур.

7. Повышение значения отношений β/α для свободных радикалов обусловлено тем, что при расчетах по методу валентных структур энергия недиссоциированной молекулы искусственно понижается вследствие учета отталкивания холостого электрона метильной группы от π-электронов присоединенных групп. Эта трактовка подтверждается тем, что при введении гетероатома и усилении отталкивания наблюдается дальнейший рост отношения β/α.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
10. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Wheland, J. Chem. Phys., 2, 474, 1934.
2. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, сер. хим., 153, 1946.
3. G. W. Wheland, Proc. Roy. Soc., A, 164, 397, 1937.
4. М. Е. Дяткина, Журн. физ. хим., 21, 1947, ДАН 58, 1069, 1947.
5. Э. Гюккель, Успехи химии, 5, 589, 1936.
6. G. W. Wheland, J. Chem. Phys., 3, 356, 1935.
7. L. Pauling a. G. W. Wheland, J. Chem. Phys., 1, 362, 1933.

ЯВЛЕНИЕ ОТСТАВАНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВНУТРЕННИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А. Е. Штандель

I

Явление отставания внутренних степеней свободы заключается в том, что в системе при наличии быстрого процесса выделения энергии не успевает установиться равновесное каноническое распределение и внешние степени свободы, являющиеся первоначальным «приемником» энергии, оказываются перегруженными энергией по сравнению с внутренними степенями свободы.

Подобного рода отставание возбуждения известно в области акустики, где оно обуславливает дисперсию звука высокой частоты.

Основные исследования в этой области принадлежат Кнезеру [1], Рутгерсу [2], Ойкену и Бекеру [3] и др. Обзор можно найти в книгах Гуревича [4] и Мясникова и Преймана [5].

Что касается явления отставания возбуждения при химических реакциях, то относящиеся сюда литературные данные весьма скудны.

Общая постановка задачи дана в книге Н. Н. Семенова «Цепные реакции» [6], где подчеркнуто фундаментальное значение изучения неравновесных состояний для химической кинетики.

Для взрывных реакций имеется указание Льюиса и фон Эльбе [7] [8] на тот факт, что температура, вычисленная по максимальному давлению, оказывается выше вычисленной из термохимических данных, что говорит о наличии отставания возбуждения.

Некоторые данные по интересующему нас вопросу мы находим также в работах по измерению высоких температур методом обращения спектральных линий.

Так, Минковский, Мюллер и В. Шефер [9] сравнивали температуры, полученные по методу обратимости, с вычисленными для адиабатического сгорания и нашли, что при высокой скорости протекания оптические температуры выше вычисленных.

Кавелер и Льюис [10] обнаружили влияние замены N_2 на O_2 в опытах по методу обратимости с пламенем светильного газа в меккеровской горелке. Льюис и фон Эльбе [7] указывают на то, что наблюденные расхождения между температурами, найденными по давлению и вычисленными из термохимических данных, уменьшаются при добавке одноатомных газов.

Все перечисленные факты говорят о том, что при быстрой химической реакции возможно образование неравновесных состояний с избыточным количеством энергии на поступательной компоненте системы (трансляционных степенях свободы).

Анализ экспериментов с дисперсией звука показывает, что наряду с трансляционными степенями свободы к числу внешних перегруженных степеней свободы должны быть отнесены также и ротационные степени свободы. Таким образом, явление отставания возбуждения заключается в отставании вибрационных степеней свободы за счет повышенного времени передачи энергии к ним от внешних степеней свободы.

Опыт показывает, что дисперсия звука становится заметной при частотах порядка 10^5—10^6 герц. Это значит, что указанное время перераспределения энергии на внутренние вибрационные степени свободы поряд-

ка 10^{-5}—10^{-6}сек. Как известно из кинетической теории, время установления максвелловского распределения скоростей и вообще время установления равновесного состояния по внешним степеням свободы порядка времени свободного пробега, т. е. 10^{-9} сек. Следовательно, процесс перераспределения энергии на внутренние вибрационные степени свободы требует для своего осуществления большого числа столкновений.

В настоящей работе рассматривается количественная теория явления отставания возбуждения при химических реакциях в первом приближении, которое позволяет оценить порядок основных величин и сделать некоторые практические выводы.

2

Для характеристики явления введем понятие о коэффициенте отставания возбуждения γ.

Будем называть коэффициентом отставания возбуждения отношение фактического количества энергии I_1 поступательной компоненты к той энергии I_{10}, которую приобретает эта компонента по установлении полного канонического распределения в системе

$$\gamma = \frac{I_1}{I_{10}}. \tag{1}$$

Если система пространственно неоднородна, то такое определение может быть применено к каждому малому участку системы, а в пределе мы получим значение γ в точке.

Неравновесные системы, возникающие при химических реакциях, могут быть охарактеризованы также температурами T_1, T_2 и T_3 трех энергетических компонент — трансляционного, ротационного и вибрационного движения [4], [6], причем $T_1 = T_2$ согласно сказанному выше о ротационных степенях свободы.

Кроме T_1, T_2 и T_3, полезно ввести к рассмотрению каноническую температуру $T_{кан}$, которая устанавливается в системе после достижения статистического равновесия.

Считая, что каждая компонента имеет внутри себя каноническую структуру, мы получаем для T_1, T_2 и T_3 обычные выражения через среднюю энергию одной степени свободы. В области высоких температур, когда применим закон равномерного распределения по степеням свободы, имеем

$$kT_1 = 2\bar{j}_1, \tag{2a}$$

$$kT_2 = 2\bar{j}_2, \tag{2b}$$

$$kT_3 = 2\bar{j}_3. \tag{2c}$$

Если каноническое распределение нарушено и внутри каждой компоненты, то формулу (2a) можно принять в качестве определения понятия о температуре для неравновесных состояний.

Целесообразность такого определения оправдывается тем, что именно величина T_1 для поступательной компоненты определяет собой максимальные скорости молекул в телах, приведенных в контакт с неравновесной системой, а от этих скоростей зависит физиологическое, термическое и механическое действие неравновесной системы на окружающие ее тела.

Пользуясь формулой (2a), определение (1) можно привести к виду

$$\gamma = \frac{T_1}{T_{кан}}, \tag{3}$$

т. е. коэффициент отставания возбуждения γ равен отношению «мгновенной» поступательной температуры в данной точке к канонической темпе

ратуре, устанавливающейся в системе по достижении полного статистического равновесия при условии адиабатичности процесса.

Значение γ для химических систем определяется соотношением между скоростью выделения энергии при реакции и скоростью процесса перехода энергии от внешних степеней свободы к внутренним.

Вместо скоростей удобно пользоваться временем протекания реакции или «длительностью реакционного импульса» ϑ и временем перехода энергии на внутренние степени свободы τ (время релаксации).

Для реакций, скорость которых экспоненциально уменьшается с течением времени, под временем реакции обычно понимают время, за которое число молекул исходных веществ уменьшается в e раз.

Для реакций с другой кинетикой «время реакции» может быть определено каким-либо другим аналогичным образом.

Удобнее считать за время реакции то время, за которое реакция практически заканчивается (например, остается непрореагировавшей $^1/_{100}$ часть исходного числа молекул). Именно таким определением мы будем пользоваться в дальнейшем. Что касается зависимости скорости реакции от времени, то мы пока не будем предопределять формы этой зависимости и обозначим количество энергии, выделяющееся за время dt, через $q\,(t)dt$.

Полное количество энергии, выделяемое при реакции, будет равно

$$Q=\int_0^{\vartheta} q\,(t)\,dt. \tag{4}$$

Относительно кинетики процесса перераспределения энергии по внутренним степеням свободы мы сразу примем, что скорость этого перехода остается постоянной в течение всего процесса.

Иначе говоря, мы будем предполагать, что от избыточной энергии $\Delta I_1(0)$, имеющейся на поступательной компоненте в начальный момент, к моменту t остается энергия $\Delta I_1(t)$, равная

$$\Delta I_1(t)=\Delta I_1(0)\left[1-\frac{t}{\tau}\right]. \tag{5}$$

То обстоятельство, что скорость перехода энергии на внутренние степени свободы не подчиняется экспоненциальному закону, связано с тем, что, в противоположность установлению равновесия внутри каждой компоненты, процесс перехода энергии на внутренние степени свободы требует для своего осуществления большого числа столкновений.

Промежуточное участие в процессе перераспределения энергии еще не успевших прореагировать молекул исходных веществ приводит к тому, что время релаксации не одинаково для порций энергии, выделяющихся на различных этапах реакции. Не осложняя расчет введением зависимости τ от времени, мы будем пользоваться выражением (5) считая τ постоянным и равным некоторому среднему значению.

Найдем прежде всего предельные значения коэффициента отставания возбуждения.

Если реакция происходит медленно ($\vartheta \gg \tau$), то система все время находится в каноническом состоянии и

$$\gamma_{\min}=1. \tag{6}$$

Когда, наоборот, реакция идет с очень большой скоростью ($\vartheta \ll \tau$), то вся выделяющаяся при реакции энергия Q к концу реакции оказывается сосредоточенной на внешних степенях свободы.

Воспользуемся для высоких температур классическим законом равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Пусть общее число степеней свободы молекулы продукта реакции есть F (с учетом удвоения колебательных степеней свободы соответственно наличию потенциальной энергии колебания).

Для многоатомных молекул с тремя вращательными степенями свободы запас энергии поступательной компоненты к концу реакции равен*

$$I_1 = \frac{Q}{2}. \tag{7}$$

По достижении канонического состояния энергия равна

$$I_{10} = \frac{3Q}{F}; \tag{8}$$

отсюда в соответствии с определением (1)

$$\gamma_{max} = \frac{F}{6}. \tag{9}$$

Для молекул с двумя вращательными степенями свободы вместо (7) имеем:

$$I_1 = \frac{3}{5} Q \tag{10}$$

и вместо (9)

$$\gamma_{max} = \frac{F}{5}.$$

При выводе формул для оценки промежуточных значений коэффициента отставания возбуждения надо различать два случая:

$$1)\ \vartheta > \tau, \qquad 2)\ \vartheta < \tau$$

1-й случай $\vartheta > \tau$.

Энергия, выделившаяся от начала реакции до момента времени $t = \vartheta - \tau$, полностью успевает распределиться по внутренним степеням свободы.

Всего за указанный отрезок времени выделяется энергия, равная

$$\int_0^{\vartheta - \tau} q(t)\, dt.$$

Из этой энергии переходит на внутренние степени свободы доля, равная

$$k = \frac{F - 6}{F}, \tag{11}$$

и остается на поступательной компоненте доля

$$\frac{1 - k}{2} = \frac{3}{F}. \tag{12}$$

(Пока ведем расчет для молекул с тремя вращательными степенями свободы.)

Из всей энергии, выделившейся за «первый период» реакции, остается в виде энергии поступательного движения количество I', равное

$$I' = \frac{1 - k}{2} \int_0^{\vartheta - \tau} q(t)\, dt. \tag{13}$$

Энергия, выделяющаяся на отрезке времени $(\vartheta - \tau) - \vartheta$ (длительностью τ), не успевает перераспределиться полностью.

* Здесь, как и в дальнейшем, мы пренебрегаем начальным значением энергии поступательного движения, что вносит существенное упрощение и допустимо в области очень высоких температур при ориентировочном расчете.

Отсчитывая теперь время t от момента $\vartheta-\tau$, имеем для количества энергии I'', остающейся на поступательной компоненте от всех порций, появившихся за «2-й период» реакции,

$$I''=\int_0^{\tau} q(t)\frac{\left[1-k\left(1-\frac{t}{\tau}\right)\right]}{2}\,dt. \tag{14}$$

Общее количество энергии I_1 на поступательной компоненте к концу реакции равно сумме выражений (13) и (14)

$$I_1=I'+I''=\frac{1-k}{2}\int_0^{\vartheta-\tau} q(t)\,dt+\int_0^{\tau} q(t)\,\frac{\left[1-k\left(1-\frac{t}{\tau}\right)\right]}{2}\,dt. \tag{15}$$

Для канонического распределения

$$I_{10}=\frac{3Q}{F} \tag{16}$$

и, следовательно, по (1) коэффициент отставания возбуждения γ равен

$$\gamma=\frac{I_1F}{3Q},$$

где I_1 определяется (15).

2-й случай $\vartheta<\tau$.

Здесь нет порций энергии, успевших перераспределиться полностью (первое слагаемое случая 1).

От порции $q(t)dt$, выделившейся в момент времени t, остается на поступательной компоненте

$$q(t)\,dt\,\frac{\left[1-k\left(\frac{\vartheta-t}{\tau}\right)\right]}{2}.$$

Общее количество энергии I_1 к концу реакции

$$I_1=\int_0^{\vartheta} q(t)\,\frac{\left[1-k\left(\frac{\vartheta-t}{\tau}\right)\right]}{2}\,dt. \tag{17}$$

Отсюда с помощью (16) и (1) снова может быть найден коэффициент отставания возбуждения.

Для молекул с двумя вращательными степенями свободы расчёт остается в силе, если вместо $K=\frac{F-6}{F}$ положить

$$K=\frac{F-5}{F} \tag{18}$$

и множитель $^1/_2$ заменить на $^3/_5$. При этом формулы для I_1 принимают вид:

$$I_1=\frac{3(1-k)}{5}\int_0^{\vartheta-\tau} q(t)\,dt+\int_0^{\tau} q(t)\,\frac{3\left[1-k\left(1-\frac{t}{\tau}\right)\right]}{5}\,dt. \tag{19}$$

$$I_1 = \int_0^{\vartheta} q(t) \frac{3\left[1 - k\left(\frac{\vartheta - \tau}{\tau}\right)\right]}{5} dt. \tag{20}$$

Как показывают полученные формулы, значение γ зависит от кинетики реакции, т. е. вида функции $q(t)$ (при уточненном расчете и τ надо рассматривать, как $\tau(t)$).

В простейшем случае мы предположим, что реакция в течение всего времени ϑ идет с постоянной скоростью

$$q(t) = q_0 = \text{const} = \frac{Q}{\vartheta}. \tag{21}$$

Вычисляя интегралы (15), (17), (19) и (20), получаем для этого случая следующие окончательные выражения для коэффициента отставания возбуждения.

I. Многоатомные молекулы с тремя вращательными степенями свободы

a) $\vartheta > \tau$

$$\gamma = 1 + \left(\frac{F}{12} - \frac{1}{2}\right)\frac{\tau}{\vartheta}; \tag{22}$$

b) $\vartheta < \tau$

$$\gamma = \frac{F}{6} - \left(\frac{F}{12} - \frac{1}{2}\right)\frac{\vartheta}{\tau}. \tag{23}$$

II. Молекулы с двумя вращательными степенями свободы

a) $\vartheta > \tau$

$$\gamma = 1 + \left(\frac{F}{10} - \frac{1}{2}\right)\frac{\tau}{\vartheta}; \tag{24}$$

b) $\vartheta < \tau$

$$\gamma = \frac{F}{5} - \left(\frac{F}{10} - \frac{1}{2}\right)\frac{\vartheta}{\tau}. \tag{25}$$

Формулы (22) и (23) или (24) и (25) дают одинаковые значения γ при $\vartheta = \tau$ и те предельные значения, которые были указаны выше.

В нижеследующей таблице приведены значения коэффициента отставания возбуждения, вычисленные по формулам (22)—(25) для случаев $F=7$, $F=11$ и $F=12$.

$\frac{\tau}{\vartheta}$	γ по (24) и (25) для $F=7$	γ по (24) и (25) для $F=11$	γ по (22) и (23) для $F=12$
0	1	1	1
0,001	1,0002	1,0006	1,0005
0,01	1,002	1,006	1,005
0,1	1,02	1,06	1,05
0,5	1,10	1,30	1,25
1	1,20	1,60	1,50
2	1,30	1,90	1,75
5	1,36	2,08	1,90
10	1,38	2,14	1,95
100	1,398	2,194	1,995
1 000	1,3998	2,1994	1,995
∞	1,4	2,2	2

По поводу полученных формул необходимо заметить следующее.

Формулы (22)—(25) выведены нами для простейшего случая $q = \text{const}$, $\tau = \text{const}$.

Дальнейшее развитие теории должно заключаться в использовании более общих выражений (15), (17), (19) и (20), путем введения в них функций

$\vartheta(t)$ и $\tau(t)$, описывающих кинетику процессов выделения и перераспределения энергии, и отказа от применения закона равномерного распределения по степеням свободы.

Подобного рода усложнение и уточнение теории представляет значительный интерес, но на данном этапе развития наших знаний в этой области вряд ли может иметь непосредственное практическое значение. Явление отставания возбуждения заметно сказывается лишь при очень быстрых реакциях, чаще всего с цепным механизмом, носящих характер кратковременного взрывного импульса. Наиболее простой с экспериментальной точки зрения характеристикой такого рода реакции является именно некоторая эффективная длительность реакционного импульса в данной точке. Оценивая величину ϑ, а также время релаксации τ, можно сделать вывод о наличии или отсутствии заметного отставания возбуждения, и если ϑ и τ примерно одного порядка, оценить значение коэффициента отставания возбуждения по формулам (22)—(25) или по приведенной выше таблице.

Как показывают литературные данные (см., например, [67]), при взрывных процессах длительность реакции ϑ в каждой точке взрывной системы может быть порядка 10^{-5}—10^{-6} сек. Так как время релаксации по данным дисперсии звука порядка 10^{-5} сек., то это говорит о том, что во взрывной системе явление отставания возбуждения играет заметную роль и мгновенные поступательные температуры $T_1=\gamma T_{\text{кан}}$ могут значительно превосходить канонические температуры, вычисляемые из термохимических данных.

3

В качестве примера количественного исследования явления отставания возбуждения рассмотрим оптический метод измерения высоких температур при взрывах, основанный на измерении интенсивности излучения паров Na или K, добавленных к взрывной системе.

Этот метод был предложен Иосида [11], а затем Граффом [12] и независимо в теплотехническом отделе Харьковского государственного института мер и измерительных приборов.

Сущность метода в том виде, который был придан ему В. В. Кандыба, заключается в следующем:

Излучение от взрывной системы с добавкой атомов Na проходит через монохроматор, который выделяет узкую спектральную область, соответствующую резонансному дублету Na. Далее выделенное монохроматором излучение падает на фотоэлемент, соединенный через усилитель с шлейфовым осциллографом. Осциллограмма процесса позволяет определить мгновенные температуры при взрыве, если получена градуировочная кривая, дающая зависимость интенсивности интегрального излучения резонансной линии Na от температуры.

Эта кривая может быть получена на основании опытов с различными постоянными пламенами с добавкой Na путем сопоставления наблюденных интенсивностей и температур, полученных с помощью контрольного метода обращения спектральных линий.

Рассмотрим процесс измерения температуры описанным методом при взрыве газовоздушной смеси в сферической взрывной камере и поставим задачу вычислить, насколько измеренная оптическая температура может отличаться от канонической температуры за счет явления отставания возбуждения.

Предварительно рассмотрим кратко некоторые необходимые для расчета законы теплового излучения газов в том виде, как они были использованы нами.

Прежде всего необходимо различать ненасыщенное и насыщенное излучение резонансной линии.

Интенсивность ненасыщенного излучения светящегося газа зависит не только от температуры, но и от концентрации с излучающих атомов и

толщины d слоя газа; с ростом d при постоянном c (или с ростом c при постоянном d) интенсивность излучения возрастает и стремится при больших d к предельному значению, равному излучению абсолютно черного тела.

Практически уже при толщине слоя в несколько сантиметров интенсивность излучения становится независимой от c и d, и в этом случае мы будем говорить о насыщенном излучении.

Далее, надо различать интенсивность монохроматического излучения и суммарную интегральную энергию излучения для резонансной линии.

Выведем, прежде всего, основную формулу для интенсивности монохроматического излучения газа. Хотя этот вывод и известен из литературы, мы считаем необходимым воспроизвести его здесь, имея в виду дальнейшие обобщения.

Пусть Q будет мощность излучения в расчете на 1 см³ светящегося газа, так что Qdx даст количество энергии, генерируемое в слое газа толщиной dx с площади в 1 см².

Из всего количества энергии Qdx, возникшего в слое, удаленном на расстояние x от фронта пламени, во внешнее пространство по закону Ламберта выходит доля энергии, равная

$$Q\,dx\,e^{-kx}.$$

Излучательная способность (монохроматическая светимость) слоя газа толщиной d поэтому равна

$$E(\lambda, T, d) = \int_0^d Qe^{-kx}\,dx. \tag{26}$$

Если температура постоянна во всем слое светящегося газа, то интегрирование дает:

$$E(\lambda, T, d) = \frac{Q}{k}(1 - e^{-kd}). \tag{27}$$

$(1-e^{-kd})$ есть поглощательная способность A столба газа; при $d \to \infty$ $E(\lambda, T, d)$ стремится к пределу

$$E_0(\lambda, T) = \frac{Q}{k}, \tag{28}$$

равному излучательной способности абсолютно черного тела.

Таким образом, (27) может быть записана в виде:

$$E(\lambda, T, d) = E_0(\lambda, T)\,A(d) = E_0(\lambda, T)(1 - e^{-kd}), \tag{29}$$

соответствующем известному закону Кирхгофа.

Для случая переменной температуры излучательная способность получается из выражения (26), в котором удобно заменить Q через $E_0(\lambda, T)$ по (28)

$$E = \int_0^d kE_0(\lambda T)\,e^{-kx}\,dx \tag{30}$$

$E_0(\lambda, T)$ в формулах (29) и (30) можно выразить по закону Планка или формуле Вина, T в (30), кроме того, должно быть известно как функция расстояния x.

Переходим к интегральному излучению для резонансной линии. Обозначая длину волны для «центра» линии через λ_0 и ширину интервала через $2\,\delta$, получаем на основании (29) для общей энергии излучения столба газа с постоянной температурой

$$E = \int_{\lambda_0 - \delta}^{\lambda_0 + \delta} E_0(\lambda, T)\,[1 - e^{-k(\lambda)d}]\,d\lambda. \tag{31}$$

Коэффициент поглощения k (c, λ) пропорционален концентрации газа

$$k(c\lambda) = \varepsilon(\lambda)\,c, \tag{32}$$

где ε (λ)—молекулярный коэффициент поглощения.

Для случая переменной температуры (30) дает:

$$\mathscr{E} = \int_0^d \int_{\lambda - \delta}^{\lambda + \delta} kE_0[\lambda, T(x)]\,e^{-k(c,\lambda)x}\,dx\,d\lambda. \tag{33}$$

Формула (31) может быть упрощена следующим образом. Так как ширина резонансного интервала, в котором подинтегральное выражение заметно отлично от нуля, мала, то можно вынести E_0 (λ, T), как сравнительно медленно изменяющуюся функцию λ, за знак интеграла, что дает:

$$\mathscr{E} = E_0(\lambda_0 T) \int_{\lambda_0 - \delta}^{\lambda_0 + \delta} [1 - e^{-k(c,\lambda)d}]\,d\lambda. \tag{34}$$

Для насыщенного излучения подинтегральное выражение для всех длин волн интервала 2δ близко к единице и поэтому для насыщенного излучения можно окончательно принять следующее выражение

$$\mathscr{E}_{\max} = E_0(\lambda_0 T)\,\Delta\lambda, \tag{35}$$

где $\Delta\lambda = 2\delta$.

С приведением к простому выражению формулы (34) в случае ненасыщенного излучения дело обстоит несколько сложнее, так как k $(c\lambda)$ представляет собой очень быстро изменяющуюся функцию длины волны, имеющую максимум при $\lambda = \lambda_0$ и быстро убывающую к краям интервала (см. [13])

Рассматривая ту или иную форму зависимости k от длины волны, можно получить $\mathscr{E}$ как функцию концентрации и толщины слоя. При этом получаются интегралы довольно сложного вида [14].

Для практических целей вполне достаточно следующее приближение:

$$\mathscr{E} = E_0(\lambda, T)\,[1 - e^{-\bar{k}d}]\,\Delta\lambda, \tag{36}$$

где $\bar{k}$ — некоторое среднее значение коэффициента поглощения; для линии в целом $\bar{k} \neq k(\lambda_0)$.

Принятие формулы (36) равносильно допущению о применимости закона Ламберта для интегрального излучения в узкой области длин волн. Экспериментальное изучение кривой зависимости $\mathscr{E}$ от толщины слоя, приведенное в ХГИМИП (В. Кандыба и А. Гапон), подтверждает законность формулы (36).

Выражение (33) для $\mathscr{E}$ при переменной температуре может быть теперь упрощено аналогично путем вынесения за знак интегрирования по λ и замены k на $\bar{k}$. При этом получаем:

$$\mathscr{E} = \left[\int_0^d \bar{k}E_0(\lambda, T)\,e^{-\bar{k}x}\,dx\right]\Delta\lambda. \tag{37}$$

Формулы (35), (36) и (37) можно рассматривать, как окончательные удобные на практике выражения для интегрального излучения резонансной линии Na в зависимости от температуры и толщины слоя газа.

Формулы (35) и (36) дают насыщенное и ненасыщенное излучение столба газа с постоянной температурой, (37) определяет излучение для случая переменной температуры.

Переходим к опытам по измерению температуры в сферической взрывной камере.

Если радиус камеры есть R и время распространения взрывной волны от центра до стенок t, то скорость волны $v = \frac{R}{t}$.

Время t может быть найдено экспериментально из осциллограммы процесса — оно оказывается порядка нескольких тысячных секунды, что дает скорость распространения v порядка нескольких метров или десятков метров в секунду [15].

Реакция в каждой точке взрывной системы имеет длительность ϑ. Умножая ϑ на v, получаем толщину зоны реакции

$$\delta = v \cdot \vartheta. \tag{38}$$

У фронта пламени мы имеем некоторую температуру, равную температуре воспламенения $T_в$.

При наличии отставания возбуждения в зоне реакции имеет место неравновесное распределение энергии, характеризуемое к концу зоны некоторым значением коэффициента отставания возбуждения γ и мгновенным значением поступательной температуры $\gamma T_{кан}$. За зоной реакции находится зона релаксации, на протяжении которой температура изменяется от $\gamma T_{кан}$ до $T_{кан}$. Толщина зоны релаксации Δ определяется из времени релаксации τ

$$\Delta = v\tau. \tag{39}$$

Далее зоны релаксации лежат слои газа с уже установившимся равновесием и постоянной температурой $T_{кан}$ (можно считать, что теплоотдача начинается лишь после соприкосновения взрывной волны со стенками камеры).

Составим уравнение для энергии, воспринимаемой фотоэлементом. Эта энергия складывается из излучения трех зон — зоны реакции, зоны релаксации и канонической зоны.

Толщины первых двух зон были приведены выше, толщину той части канонической зоны, которая дает в месте нахождения фотоэлемента заметное излучение, представим в виде

$$d_{кан} = d_0 - \Delta - \delta = d, \tag{40}$$

где d_0 — экспериментально определяемая величина, равная толщине слоя газа, дающего практически насыщенное излучение (например, $0{,}99\ \mathcal{E}_{max} = 0{,}99\ E_0(\lambda T)\Delta\lambda$).

В качестве основного допущения примем, что тепловое излучение Na определяется поступательной температурой среды.

Пользуясь формулой (36) для канонической зоны и формулой (37) для первых двух зон с переменной поступательной температурой, имеем:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}' + \mathcal{E}'' + \mathcal{E}''' = \left[\int_0^{\delta} \bar{k} E_0(\lambda_0, T')\, e^{-\bar{k}x}\, dx\right] \Delta\alpha +$$

$$+ \left[\int_0^{\Delta} \bar{k} E_0(\lambda_0 T'')\, e^{-\bar{k}x}\, dx\right] e^{-\bar{k}\delta}\, \Delta\lambda + \tag{41}$$

$$+ E_0(\lambda_0 T''')\left[1 - e^{-\bar{k}d}\right] e^{-\bar{k}(\Delta + \delta)}\, \Delta\lambda.$$

Экспоненциальные множители здесь выражают собой пропускающие способности впередилежащих слоев газа.

По градуировочной кривой найденное из осциллограммы процесса значение $\mathcal{E}$ приравнивается, согласно формуле (35), величине $E_0(\lambda_0, T_{опт})\Delta\lambda$

$$\mathcal{E} = E_0(\lambda_0, T_{опт})\Delta\lambda, \tag{42}$$

где $T_{опт}$ — «оптическая» температура, являющаяся конечным результатом измерения.

Подставляя (42) в (41) и положив

$$T' = T_в + \frac{x}{\delta}(\gamma T_{кан} - T_в)$$

$$T'' = \gamma T_{кан} - \frac{x}{\Delta}(\gamma T_{кан} - T_{кан})$$

$$T''' = T_{кан}$$

$$E_0(\lambda_0 T) = C_1 \lambda_0^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda_0 T}},$$

получаем

$$\left[\int_0^\delta \bar{k} C_1 \lambda_0^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda_0\left[T_в + \frac{x}{\delta}(\gamma T_{кан} - T_в)\right]}} e^{-\bar{k}x} dx\right] \Delta\lambda +$$

$$+ \left[\int_0^\Delta \bar{k} C_1 \lambda_0^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda_0\left[\gamma T_{кан} - \frac{x}{\Delta}(\gamma T_{кан} - T_{кан})\right]}} e^{-\bar{k}x} dx\right] e^{-\bar{k}\delta} \Delta\lambda +$$

$$+ C_1 \lambda_0^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda_0 T_{кан}}} \left[1 - e^{-\bar{k}d}\right] e^{-\bar{k}(\Delta + \delta)} \Delta\lambda = C_1 \lambda_0^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda_0 T_{опт}}} \Delta\lambda \tag{43}$$

или после сокращения на $C_1 \lambda_0^{-5} \Delta\lambda$ окончательно:

$$\int_0^\delta \bar{k} e^{-\frac{C_2}{\lambda_0\left[T_в + \frac{x}{\delta}(\gamma T_{кан} - T_в)\right]}} e^{-\bar{k}x} dx +$$

$$+ \left[\int_0^\Delta \bar{k} e^{-\frac{C_2}{\lambda_0\left[\gamma T_{кан} - \frac{x}{\Delta}(\gamma T_{кан} - T_{кан})\right]}} e^{-\bar{k}x} dx\right] e^{-\bar{k}\delta} + \tag{44}$$

$$+ e^{-\frac{C_2}{\lambda_0 T_{кан}}} \left[1 - e^{-\bar{k}d}\right] e^{-\bar{k}(\Delta + \delta)} = e^{-\frac{C_2}{\lambda_0 T_{опт}}}.$$

Рассмотрим конкретный численный пример, который покажет нам, насколько полученная из опыта температура $T_{опт}$ может отличаться от калориметрической температуры $T_{кан}$ за счет отставания возбуждения.

Примем для величин, фигурирующих в уравнении (44), на основании части литературных [6], [15], [16], отчасти экспериментальных данных, полученных в ХГИМИП, следующие значения:

$v = 50$ м/сек, $\vartheta = 10^{-6}$ сек., $\tau = 10^{-5}$ сек., $\delta = v\vartheta = 0{,}005$ см, $\Delta = v\tau = 0{,}05$ см, $d_0 = 4$ см, $d = d_0 - \Delta - \delta = 3{,}945$, $\bar{k} = 1{,}15$, $\frac{C_2}{\lambda_0} = 24\,312$, $T_в = 900°$ абс, $T_{кан} = 2\,000°$ абс, $\gamma = 1{,}5$.

Относительно выбора значений для ϑ и γ заметим следующее.

По литературным данным ϑ имеет порядок 10^{-5}—10^{-6} сек.; поскольку мы интересуемся максимальным реальным в опытных условиях влиянием отставания возбуждения на процесс измерения температуры взрыва, целесообразно принять ϑ именно 10^{-6} сек.

Значение γ может быть оценено по приведенным выше формулам или таблице. При взрыве газовоздушной смеси конечной системой веществ является смесь N_2, CO_2 и H_2O.

Для этих веществ при $\frac{\tau}{\vartheta}=\frac{10^{-5}}{10^{-6}}=10$ имеем следующие значения: $\gamma=$ 1,38; 2,14; 1,95. Очевидно, число 1,5 соответствует некоторому среднему значению для смеси с преобладанием N_2.

Интегралы в уравнении (44) могут быть найдены одним из приемов численного интегрирования.

Производя все вычисления, получаем для слагаемых левой части уравнения (44) следующие значения:

зона реакции	0,000000252
» релаксации	0,00000472
каноническая зона	0,00000490

Отсюда видно, что при сделанных нами допущениях зона реакции вносит лишь малую долю в общее излучение, излучения же двух остальных зон примерно равны, несмотря на значительно меньшую толщину зоны релаксации.

Вычисляя, наконец, оптическую температуру, получаем:

$$T_{\text{опт}}=2104$$

вместо

$$T_{\text{кан}}=2000.$$

Таким образом, измеренная температура на 5% превышает каноническую. Для практической характеристики взрыва наибольшее значение имеет максимальная поступательная температура

$$T_{\max}=\gamma T_{\text{кан}} \text{ (в нашем примере 3000).}$$

Верхний предел этой величины можно оценить, зная состав продуктов реакции и измеренную оптическую температуру, идя путем, обратным тому, которым мы шли в проведении расчета.

Что же касается истинных значений $\gamma T_{\text{кан}}$, то их определение упирается в нахождение значения коэффициента отставания возбуждения. Дальнейшие теоретические исследования в этой области представляют значительный интерес. Конечной их целью должно быть получение формул для вычисления коэффициента отставания возбуждения из экспериментальных данных.

Выводы

1. В работе рассматриваются неравновесные состояния при химических реакциях в связи с вопросом об измерении высоких мгновенных температур при взрывах.

Для характеристики неравновесной системы введено понятие о коэффициенте отставания возбуждения и выведены формулы, позволяющие оценить значения этой величины на основании времени реакции и времени релаксации (перехода энергии на внутренние степени свободы).

2. Произведен расчет для опыта по измерению температуры взрыва оптическим методом абсолютной интенсивности.

Расчет показывает, во-первых, как может быть учтено влияние явления отставания возбуждения, и, во-вторых, что это явление имеет реальное значение в условиях, соответствующих опытным и литературным данным о взрывных реакциях.

Харьковский
государственный институт
мер и измерительных приборов
Харьков

Поступила
17. IV. 194

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kneser, Ann. d. Phys., **16**, 360, 1933.
2. J. Rutgers, Ann. d. Phys., **16**, 350, 1933.
3. A. Eucken u. R. Becker, Z. f. phys. Chem., (B) **20**, 467, 1933.
4. Л. Гуревич, Основы физической кинетики, М., 1940.
5. Л. Мясников и Прейман, Современные проблемы физической акустики, М., 1935.
6. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М.-Л., 1932.
7. B. Lewis a. von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, Cambridge, 1938.
8. B. Lewis a. von Elbe, сб. Temperature, his Measurement and Control in Science and Industry, N. Y., 1941.
9. Minkowski, Müller a. Schäfer, Z. Phys., **94**, 145, 1935.
10. Kaveler a. Lewis, Symposium on gaseous combustion, Chem., Rev., Oct. 1937.
11. Josida, Report of the Aeronautical Research Institute, Tokyo, **14**, 1939.
12. H. Graff, Z. VDI, Nr. 29/30, 1942.
13. С. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, М., 1946.
14. С. Мандельштам, Изв. АН СССР, сер. физ., № 1, 150, 1940.
15. Н. Масленников, Сгорание и детонация, М.-Л., 1938.
16. Н. Н. Семенов. Усп. физ. наук, **24**, в. 4, 1940.

ПАРАХОР И СТРУКТУРА ЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова

Измерены парахоры шести эфиров борной кислоты. Произведено сравнение полученных значений парахоров со значениями, вычисленными по методу «групповых значений» Гиблинга. Расхождение между обоими значениями не превышает 0,5%. На основании значений парахоров сделаны заключения о структуре эфиров борной кислоты.

В предыдущих сообщениях нами было показано на примерах эфиров фосфористой, фосфорной, фосфиновых кислот [1] и диалкилфосфористых кислот[2], что парахор может употребляться для решения ряда вопросов, касающихся особенностей структуры молекул органических веществ.

Наилучшим путем вычисления парахоров, отражающим взаимодействие отдельных групп в молекуле, является метод групповых значений, предложенный Гиблингом [3].

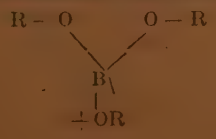
Пользуясь этим методом, Гиблинг показал необходимость введения определенных поправок, характеризующих взаимодействие отдельных группировок в молекуле между собой. Так, Гиблингом были введены поправки, обусловленные изгибанием цепей с образованием потенциальных пятичленных колец (поправки на β-углеродный атом в эфирах сернистой, фосфорной кислот), и поправки, характеризующие взаимодействие двух или нескольких цепей между собой (поправки на параллельность за β-углеродным атомом). Пользуясь групповыми значениями парахоров и введенными поправками, удается получить весьма хорошее совпадение вычисленных и найденных значений парахоров. В предыдущих работах ошибки обычно не превышали 0,2—0,4% от вычисленного значения парахора.

С этой точки зрения интересно было изучить парахоры производных бора и, в частности, парахоры эфиров борной кислоты.

В литературе имеются данные измерения парахоров лишь двух эфиров борной кислоты: триметилбората и триэтилбората [4].

Вместе с тем борные эфиры представляют большой интерес в смысле изучения их структуры различными методами, благодаря наличию у атома бора секстета электронов.

На основании изучения электронной диффракции триметилбора и галоидопроизводных бора [5], данных рентгеновского анализа борной кислоты [6], указывающих на плоскостную треугольную структуру этих производных бора, следует считать, что и борные эфиры имеют плоскостную структуру с атомом бора, лежащим в центре равностороннего треугольника, и тремя кислородными атомами на вершинах его. Укороченные межатомные расстояния B—O и B—F привели Паулинга [6] к мысли, что эти связи имеют в значительной мере ионный характер. К этому же заключению приходят Льюис и Смайс [7] на основании изучения дипольных моментов эфиров борной кислоты. При принятии в равной мере возможными всех положений вращения вокруг B—O-связи и кислородного угла равным 110° результирующий момент триалкилборатов по Смайсу и Льюису равен 1,95. Однако вследствие резонанса эфиры борной кислоты являются результатом наложения трех структур



и B—O-связь на $^1/_3$ должна носить двойной характер, что должно приводить к тенденции трех углеродных атомов, присоединенных к кислороду, быть копланарными с атомами бора и кислорода. Если пространственное отталкивание между алкильными группами незначительно, то возможно восемь копланарных расположений алкильных групп, из которых шесть эквивалентны друг другу и имеют момент 2,1 и два, эквивалентные друг другу, имеют момент 0. В таком случае результирующий момент должен быть 1,8. Наблюденные дипольные моменты этилового, бутилового, вторично бутилового и изобутилового и амилового эфиров лежат около 0,8 [8].

Такое пониженное значение результирующего момента Смайс и Льюис объясняют малым вероятием шести несимметрических структур вследствие отталкивания алкильных групп и увеличения возможности двух симметрических структур.

К подобному же выводу о наличии в эфирах борной кислоты резонанса, подобного резонансу карбонатной группы, приходят Лаубенгейер, Фергюсон и Ньюкирк [9] на основании определения атомного парахора некоторых производных бора.

На основании этих данных следует принять, что в эфирах борной кислоты бор имеет октет электронов и отрицательно заряжен. Молекула эфиров имеет плоскостное строение.

В настоящем сообщении приводятся данные измерения парахоров 8 эфиров борной кислоты, из которых 3 получены нами впервые.

Для выявления влияния длинных алкильных радикалов нами были впервые синтезированы тригептилборат, триоктилборат и тридецилборат.

Из парахора триметилбората был вычислен парахор группы $[(C)—O—]_3B=77{,}5$, который и принимался при вычислении значений парахоров других эфиров.

Данные значения парахоров, найденные нами, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эфир борной кислоты	С. З.	П. Р.	[P] выч.	[P] найд.	Расхождение в %	Примененные поправки	
Метиловый *	243,1	0,58	243,7	243,7	0	0	—
Этиловый *	361,3	1,3	362,6	363,1	+0,1	0	—
н-Пропиловый	476,5	2,2	478,7	476,5	0,4	— 4,2	3 γ
Изопропиловый	472,9	2,2	475,1	475,8	+0,1	0	—
н-Бутиловый	593,7	3,6	597,3	597,9	0,1	— 6,4	3 γ 1 β
н-Гептиловый	945,3	9,1	954,4	957,7	0,3	—13,0	3 γ 4 β
н-Октиловый	1 062,5	11,6	1 074,1	1 072,2	0,2	—15,2	3 γ 5 β
н-Децилoвый	1 296,9	17,3	1 314,2	1 307,2	0,5	—19,6	3 γ 7 β

* Данные Сегдена и Эртриджа.

При принятии плоскостной структуры борных эфиров с четырехковалентным, за счет резонанса, атомом бора можно ожидать следующих поправок на взаимодействие эфирных цепей при вычислении молекулярных парахоров по методу групповых значений Гиблинга.

Потенциальное замыкание пятичленных колец, вызывающее появление поправок на β-углеродный атом в эфирной цепи сульфитов, фосфитов, фосфатов и эфиров фосфиновых кислот, должно в случае борных эфиров вызывать аналогичные поправки не у β-углерода эфирной цепи, а у γ-углерода.

Таким образом, поправка на изгибание цепей при вычислении значений парахора должна проявляться начиная с *н*-пропилового эфира.

Плоскостное строение эфиров борной кислоты приводит к тому, что за γ-углеродным атомом эфирных цепей могут располагаться параллельно лишь две эфирных цепи борного эфира (рис. 1), что должно вызвать появление поправок на параллельность цепей не $2{,}2\times3=6{,}6$, как это можно было ожидать по аналогии с фосфорными или фосфористыми эфирами [1, 2], а лишь 2,2 на каждый углеродный атом эфирной цепи за γ-углеродным атомом.

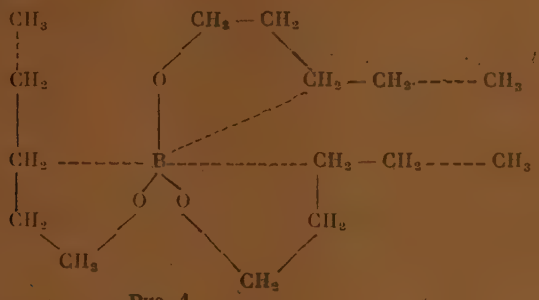


Рис. 1

Вычисленные на основании этих положений парахоры оказались в прекрасном совпадении с найденными (табл. 1). Ошибки не превышали 0,4—0,5%. Однако расчет межатомных расстояний между эфирными цепями, принимая углы O—B—O=120°, B—O—C=110°, C—C—C=110°, расстояния B—O=1,38 Å, O—C=1,43 Å и C—C=1,54 Å для моделей, изображенных на рис. 1 и 2, показывает невозможность существования подобных плоскостных молекул вследствие несоблюдения межатомных расстояний между отдельными эфирными цепями. Для построения подобных моделей необходимо вывести углеводородные цепи из плоскости BO_3-группы.

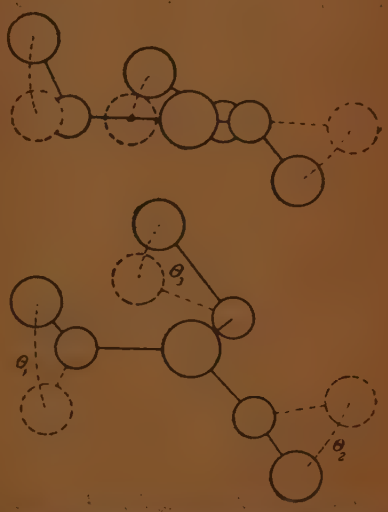


Рис. 2. Пунктиром обозначено положение метильных групп для плоскостной симметричной модели. Углы O—B—O приняты 120°, B—O—C=113±3°, расстояния C—O 1,43 ±0,03 Å и B—O 1,38±0,02 Å; $\theta_1=54°$, $\theta_2=54°$, $\theta_3=0°$

В 1941 г. Бейер и Бич [10] опубликовали интересную работу об изучении структуры триметилового эфира борной кислоты методом электронной диффракции.

На основании полученных данных Бейер и Бич приходят к заключению о неудовлетворительности плоскостной симметричной модели и необходимости вывода метильных групп из плоскости BO_3-группы.

Данные электронной диффракции привели Бейера и Бича к следующей модели метилового эфира борной кислоты (рис. 2).

Как указывают Бейер и Бич, другие модели, имеющие иные значения θ, вероятно, являются также удовлетворительными. Метильные радикалы при движении выходят из плоскости BO_3-группы, причем движение метильных групп синхронизировано так, что расстояние C—C всегда остается больше 3,5 Å. В случае, когда одна метильная группа находится над плоскостью BO_3-группы, другая находится под плоскостью. Такое синхронизирование метильных групп делает понятным небольшой ди-

польный момент борных эфиров, близкий к моменту одной метокси-группы.

Принятие такой пространственной модели эфиров борной кислоты вполне подтверждается данными парахоров, полученных нами для ряда эфиров, и делает понятным взаимодействие между собой лишь двух эфирных цепей, что видно из рис. 3.

Благодаря синхронизированию движения алкильных цепей вокруг B—O-связи над плоскостью или под плоскостью BO_3 группы могут одновременно находиться лишь две алкильные группы, что и находит свое отражение в значениях молекулярных парахоров эфиров борной кислоты.

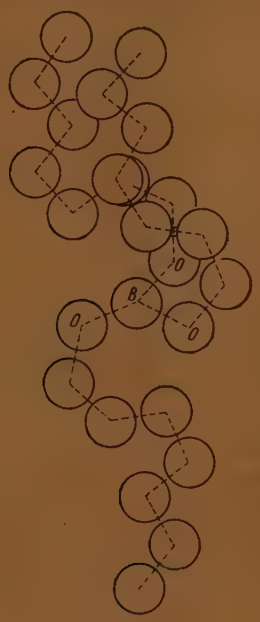


Рис. 3

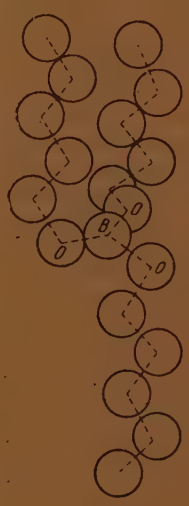


Рис. 4

Можно принять также иную модель для эфиров борной кислоты без принятия изгибания цепей с замыканием потенциальных пятичленных колец, если считать, что поправки при вычислении парахоров обусловлены только взаимодействием двух, лежащих параллельно, эфирных цепей*.

Молекулы борных эфиров можно в таком случае изобразить следующей моделью рис. 4.

При принятии такой модели взаимодействие двух цепей должно начаться с триметилового эфира, что вызывает принятие поправок на параллельность двух цепей, начиная с этилового эфира борной кислоты**.

Вычисленные на этом основании молекулярные парахоры представлены в табл. 2.

Как видно из сопоставления данных табл. 1 и 2, разница в вычисленных парахорах при принятии той или иной модели для эфиров борной кислоты невелика. Расхождение в вычисленных и найденных парахорах при двух указанных моделях более резко проявляется у этилового и изо-

* Такая модель была принята нами в предварительном сообщении, напечатанном в ДАН 55, 415 (1947). Работа Бейера и Бича была нам в то время неизвестна и возможность синхронизированного движения алкильных групп около B—O-связи не обсуждалась.

** Поправка на взаимодействие эфирных цепей у метилового эфира включается уже в групповое значение [P] $[(C)—O]_3$ B-группы.

Таблица 2

Эфир борной кислоты	[P] выч.	[P] найд.	Расхождение в %	Примененные поправки	
Метиловый	243,7	243,7	0	—	—
Этиловый	360,4	363,1	+0,7	— 2,2	1 ‖
н-Пропиловый	478,5	476,5	—0,4	— 4,4	2 ‖
Изопропиловый	472,9	475,8	+0,6	— 2,2	1 ‖
н-Бутиловый	597,1	597,9	+0,1	— 6,6	3 ‖
н-Гептиловый	954,2	957,7	+0,3	— 13,2	6 ‖
н-Октиловый	1 073,9	1 072,2	—0,2	—15,4	7 ‖
н-Дециловый	1 314,0	1 307,2	—0,5	—19,8	9 ‖

пропилового эфиров. Для модели с принятием замыкания потенциальных пятичленных колец совпадение с вычисленными величинами получается лучшее (для этилового эфира расхождение 0,1%, изопропилового 0,1%). Для модели с поправками лишь на параллельность цепей ошибка для этилового эфира 0,7%, изопропилового 0,6%. Полученные значения парахоров не дают возможности сделать обоснованный выбор между этими моделями. Данные, полученные нами ранее для эфиров других кислот, заставляют нас считать модель с потенциальным замыканием пятичленных колец более вероятной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностное натяжение измерялось методом Кантора — Ребиндера по максимальному давлению пузырьков. Воздух в прибор поступал из склянки, где он тщательно высушивался в течение нескольких дней над фосфорным ангидридом. В случае особенно легко гидролизующихся эфиров эфир непосредственно перегонялся в вакууме в пробирку, где производился опыт. В прибор для перегонки в вакууме после окончания перегонки впускался воздух, высушенный над фосфорным ангидридом. Отсчет разности уровней в манометре, наполненном толуолом, производился с помощью микрокатетометра.

Нормально-пропиловый эфир борной кислоты и изопропиловый эфир готовились по способу Дюпира [11] кипячением борного ангидрида с избытком спирта в аппарате типа Сокслет с патроном, наполненным обезвоженным медным купоросом.

Нормально-бутиловый эфир борной кислоты готовился по «Синтезам органических препаратов» [12].

Не описанные в литературе *н*-гептиловый, *н*-октиловый и *н*-дециловый эфиры борной кислоты готовились нагреванием борной кислоты с небольшим избытком спирта в вакууме водоструйного насоса до прекращения выделения воды. Затем вода удалялась со стенок холодильника и борный эфир перегонялся при 2—3 мм давления.

Таблица 3

Борный эфир	Точка кипения °C	d_4^{20}	n_D^{20}	[illegible]
н-Пропиловый	70—70,5/12 мм	0,8576	1,3948	22,48
Изопропиловый	52—53°/32 мм	0,8251	1,3772	19,02
н-Бутиловый	105—106/8 мм	0,8567	1,4080	24,42
н-Гептиловый	185—186/2 мм	0,8398	1,4280	26,15
н-Октиловый	200—201/2 мм	0,8548	1,4360	28,18
н-Дециловый	273—276/0,5 мм	0,8581	1,4440	29,38

Перед измерением поверхностного натяжения и удельного веса борны эфиры перегонялись над натрием для удаления следов спирта. Константы полученных борных эфиров приведены в табл. 3.

Получение триоктилового эфира борной кислоты

Октиловый спирт (52 г) помещался в перегонную колбу и в нее вносилось 6 г тонко растертой борной кислоты. Колба нагревалась до начала выделения воды, после чего включался водоструйный насос. Нагревание производилось до окончания выделения воды (вакуум 25 мм). Вода из трубки холодильника была удалена и эфир перегнан в глубоком вакууме. Эфир перегонялся при 200—201°/2 мм. Получено эфира 38 г., или 95% теории.

Анализ производился кипячением навески борного эфира с водой и титрованием щелочью в присутствии глицерина и фенолфталеина.

0,9258 г вещ.,	4,3 мл	NaOH (T = 0,02154)
$C_{24}H_{51}O_3B$	Вычислено	%: B 2,71
	Найдено	%: B 2,70

Получение тригептилового эфира борной кислоты

Тригептилборат получался аналогично октиловому эфиру. Взято 20 г гептилового спирта с т. кип. 175° и n_D^{20} 1,4230 и 3,2 г борной кислоты. Перегонка дала фракцию 185—186°/2 мм n_D^{20} 1,4280 10 г, фракцию 186—190°/2 мм n_D^{20} 1,4280 5 г. Фракция 185—186° представляла бесцветную подвижную жидкость.

Анализ фракции 185—186°/2 мм

0,9344 г вещ.,	4,65 мл	NaOH
$C_{21}H_{45}O_3B$	Вычислено	%: B 3,03
	Найдено	%: B 2,89

Получение тридецилового эфира борной кислоты

Взято децилового спирта с т. кип. 117°/10 мм 17 г и борной кислоты 1,9 г. Получено тридецилового эфира с т. кип. 281—284°/1 мм после второй перегонки т. кип. 274—276°/0,5 мм 8 г, или 55% теории.

Эфир представляет бесцветную, довольно подвижную жидкость. Влагой воздуха легко гидролизируется.

0,8380 г	0,8074 г вещ.,	3,5 мл;	3,3 мл NaOH
$C_{30}H_{63}O_3B$	Вычислено	%: B 2,23	
	Найдено	%: B 2,43;	2.37.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы не описанные в литературе тригептиловый, триоктиловый и тридециловый эфиры борной кислоты.

2. Измерены парахоры 6 эфиров борной кислоты. Определено групповое значение $B[O(C)]_3$-группы=77,5. Вычислены парахоры 8 эфиров борной кислоты по методу групповых значений. Показано, что вычисленные таким образом парахоры хорошо сходятся с найденными экспериментально значениями (расхождение 0—0,5%).

3. Показано, что данные молекулярных парахоров полностью подтверждают выводы о структуре эфиров борной кислоты, полученные на основании изучения электронной диффракции.

Измерения парахоров подтверждают плоскостное строение BO_3-группы. Алкильные радикалы эфирных цепей выходят из плоскости BO_3-группы. Движение их синхронизировано так, что, в то время как две из них находятся над плоскостью BO_3,-группы, третья находится под плоскостью, что находит выражение в необходимости принятия при вычислении тео

ретических значений парахоров поправок на параллельность лишь двух эфирных цепей.

4. Высказаны соображения о моделях молекул эфиров борной кислоты.

Показано, что парахор с успехом может применяться для решения вопросов о тонкой структуре молекул органических веществ.

Казанский
государственный университет
Химический научно-исследовательский институт
Казань

Поступила
16. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, **54**, 795, 1946.
2. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, **55**, 31, 1947.
3. Gibling, J. Chem. Soc., 299, 307, 1941; 661, 1942; 146, 1943; 385, 1944.
4. Sugden a. Ertridge, J. Chem. Soc., 989, 1928.
5. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Cornell. University Press. Ithaca, N. J., **88**, 220, 1939.
6. Ibid., **195**, 291.
7. G. L. Lewis a. Ch. Smyth, J. Am. Soc., **62**, 1531, 1940.
8. Ibid., 1530. Cowley a. Partington, Nature, **136**, 643, 1935. Otto. J. Am. Soc., **57**, 1476, 1935.
9. A. W. Laubengauer, R. P. Ferguson a. A. E. Newkirk, J. Am. Soc., **63**, 561, 1941.
10. S. U. Bauer a. J. Y. Beach, J. Am. Soc., **63**, 1394, 1941.
11. Dupire C. **202**, 2086, 1936.
12. Синтезы органических препаратов, **3**, стр. 23, 1935.

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ПРОМОТИРОВАНИЯ И ОТРАВЛЕНИЯ ИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ф. Ф. Волькенштейн

Рассматривается гетерогенная реакция типа $A_2+B_2 \rightarrow 2AB$ на поверхности ионного кристалла. Предполагается, что диссоциация адсорбированных молекул A_2 и B_2 на атомы представляет собой промежуточную стадию рассматриваемой реакции.

Поверхность кристалла трактуется как плоский полупроводник, в котором адсорбированные молекулы играют роль примесей. Таким образом, адсорбированные молекулы совместно с решеткой катализатора образуют единую систему и рассматриваются как целое. Исследуется электронный механизм диссоциации адсорбированной молекулы, при котором диссоциация происходит в результате взаимодействия молекулы с электронами и дырками поверхностных уровней решетки.

Вычисляется скорость реакции как функция числа электронов n_1 и дырок n_2 на поверхностных уровнях. Определяется зависимость чисел n_1 и n_2 от количества Z посторонней примеси, содержащейся в поверхностном слое кристалла. Таким путем Z попадает в окончательную формулу для активности катализатора. Полученная формула для активности, как функция Z и T, находится в качественном согласии с экспериментальными данными.

Определяются условия «промотирующего» и «отравляющего» действия примеси. Исследуется и объясняется явление «модификации» ионных катализаторов.

1. Экспериментальные факты

Как известно, введение ничтожных количеств примеси в поверхностный слой катализатора часто чрезвычайно резко изменяет его активность, увеличивая или уменьшая ее в сотни раз (промотирование, отравление).

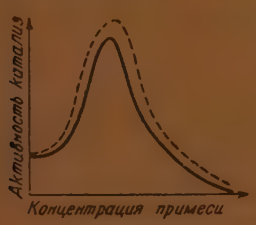


Рис. 1

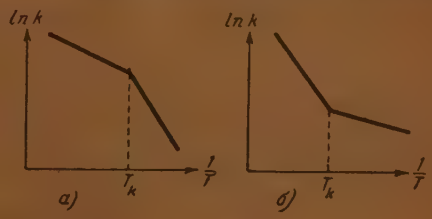


Рис. 2

Роль примеси определяется характером рассматриваемой реакции, природой катализатора, природой самой примеси, ее поверхностной концентрацией и температурой катализатора. Экспериментальные данные, полученные в Отделе катализа Института физической химии АН СССР, а также опубликованные другими авторами [1], могут быть резюмированы следующим образом:

1) В ряде случаев при введении примеси активность катализатора сначала растет, достигает максимума, а затем при дальнейшем увеличении концентрации примеси резко падает, как это схематически изображено на рис. 1.

2) Максимум активности соответствует, как правило, поверхностным концентрациям 10^{-2}—10^{-4} (один атом примеси на 100—10000 атомов поверхностного слоя решетки).

3) При повышении температуры вся кривая на рис. 1 смещается вверх, как это изображено пунктиром.

4) При заданном содержании примеси зависимость константы скорости k от температуры в ряде случаев имеет вид, изображенный на рис. 2, *а* и *б*. Таким образом, энергия активации, изображающаяся на рис. 2 наклоном прямых, меняется при переходе через некоторую критическую температуру $T_к$.

5) В заданном интервале температур введение примеси в катализатор сопровождается в одних случаях увеличением энергии активации с одновременным увеличением предэкспоненциального множителя, в других случаях, наоборот,— уменьшением энергии активации с одновременным уменьшением предэкспоненциального множителя.

6) Прямые $\ln k = f(1/T)$, соответствующие различным концентрациям примеси, могут пересекаться, как это изображено на рис. 3, *а* и *б*, где прямая *1* соответствует меньшему, а прямая *2* — большему содержанию примеси. Рис. 3, *а* относится к случаю, когда добавление примеси увеличивает энергию активации, а рис. 3, *б* — к другому возможному случаю, когда добавление примеси снижает энергию активации. Таким образом, одна и та же добавка примеси в одной области температур является промотором, а в другой области температур играет роль яда.

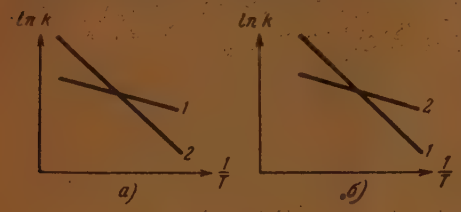


Рис. 3

Все эти экспериментально установленные закономерности не имеют теоретической интерпретации. До сих пор не существует такой теории катализатора, которая раскрывала бы механизм промотирующего и отравляющего действия примесей. В настоящей работе делается попытка построения такой теории.

Теория относится к случаю ионных катализаторов. Такие катализаторы в электрическом отношении принадлежат, как правило, к классу полупроводников. При этом мы ограничимся рассмотрением гетерогенной реакции типа

$$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB. \qquad (1,1)$$

Результаты могут быть распространены и на случай более сложных гетерогенных реакций, для которых, однако, реакция (1,1) является одной из промежуточных стадий.

2. Постановка задачи

Реакцию (1, 1) можно рассматривать как сложную реакцию, распадающуюся на ряд последовательных этапов. Эти промежуточные этапы можно представлять себе по-разному. Мы примем здесь следующий возможный механизм для реакции (1,1):

$$\begin{aligned} &1)\ A_2 + L \rightleftarrows A_2L, && 2)\ B_2 + L \rightleftarrows B_2L, \\ &1')\ A_2L \rightleftarrows AL + AL, && 2')\ B_2L \rightleftarrows BL + BL, \\ &3)\ AL + BL \rightleftarrows ABL, \\ &3')\ ABL \rightleftarrows AB + L, \end{aligned} \qquad (2,1)$$

где L — символ решетки.

Для простоты мы пренебрегаем десорбцией атомов A и B. Учет этой десорбции не изменяет сколько-нибудь существенным образом наших результатов.

Обозначим через p_1, p_2, p_3 парциальные давления молекул A_2, B_2, AB в газовой фазе. Мы будем считать, что реакция протекает при стационарном режиме, т. е. давления p_1, p_2, p_3 поддерживаются постоянными.

Пусть g — число молекул AB, образующихся ежесекундно в результате реакции. Очевидно, g есть число молекул AB, отводимых от поверхности за единицу времени. В то же время g есть общее число молекул A_2 и B_2, ежесекундно подводимых к поверхности. Очевидно, g есть скорость рассматриваемой гетерогенной реакции. Эта величина является мерой активности катализатора.

Очевидно, при заданных p_1, p_2, p_3 мы имеем

$$g = g(p_1\, p_2, p_3). \tag{2,2}$$

При определенном соотношении между давлениями p_1, p_2, p_3, удовлетворяющем условию

$$g(p_1, p_2, p_3) = 0, \tag{2,3}$$

прямая и обратные реакции

$$A_2 + B_2 \rightleftarrows 2AB$$

находятся в равновесии. Если же условие (2,3) не выполнено, то реакция будет течь в ту или другую сторону:

$$\begin{cases} \text{при } g(p_1, p_2, p_3) > 0 \text{ мы будем иметь } A_2 + B_2 \to 2AB, \\ \text{при } g(p_1, p_2, p_3) < 0 \text{ мы будем иметь } 2AB \to A_2 + B_2. \end{cases}$$

В том частном случае, когда функция (2,2) имеет вид

$$g = k_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} p_3^{\alpha_3}, \tag{2,4}$$

можно говорить о «порядке реакции» α_1, α_2, α_3 относительно той или иной из компонент, об «энергии активации» ε и о «константе скорости» k:

$$k = k_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{2,5}$$

Однако в более общем случае, когда функция (2,2) не имеет простого вида (2,4), все эти понятия вообще теряют смысл.

При заданных p_1, p_2, p_3 скорость реакции g зависит от температуры катализатора T, а также от природы и количества содержащейся на его поверхности примеси:

$$g = g(p_1, p_2, p_3; T, Z), \tag{2,6}$$

где Z—поверхностная концентрация примесных атомов или молекул.

Отношение

$$\mu = \frac{g(p_1, p_2, p_3; T, Z)}{g(p_1, p_2, p_3; T, 0)} \tag{2,7}$$

мы будем называть «коэффициентом модификации». Эта величина показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при введении в катализатор данного количества примеси Z. Если

$$\mu(T, Z) > 1, \tag{2,8}$$

то примесь называется «промотором». Если же

$$\mu(T, Z) < 1. \tag{2,9}$$

то примесь является «ядом». Если же для одного и того же сорта примес мы имеем условие (2,8) в одном интервале значений T и Z и условие (2,9 в другом интервале T и Z, то понятия «промотор» и «яд» теряют смысл В этом случае одна и та же примесь выступает в роли промотора или в роли яда, в зависимости от ее концентрации и температуры катализатора

Задача теории промотирования и отравления катализатора заключается в определении функции (2,6). Для решения этой задачи необходимо исходить из тех или иных представлений о механизме реакции. Бесспорно что гетерогенная реакция, как всякий химический процесс, обусловлен электронным механизмом. Скорость гетерогенной реакции находится в не посредственной связи с электронными процессами в решетке катализатора Об этом свидетельствует экспериментально установленный параллелизм между активностью катализатора, с одной стороны, и его электрическими фотоэлектрическими и оптическими свойствами,— с другой.

Мы ограничимся здесь рассмотрением катализаторов, обладающих ионными решетками и в электрическом отношении принадлежащих к классу полупроводников. Кристаллы этого типа обладают определенной концентрацией электронов и дырок проводимости, связанных с поверхностными уровнями решетки. Обозначим поверхностные концентрации этих электронов и дырок соответственно через n_1 и n_2. С точки зрения представлений, развиваемых в настоящей статье, именно этими концентрациями n_1 и n_2 регулируется скорость рассматриваемой нами гетерогенной реакции, так что

$$g = f(p_1, p_2, p_3;\ T, n_1, n_2). \qquad (2,10)$$

Заметим, что

$$\begin{cases} n_1 = n_1(T, Z), \\ n_2 = n_2(T, Z). \end{cases}$$

Таким путем концентрация примеси Z попадает в формулу (2,10).

Зависимость g от n_1, n_2 появляется как результат того участия, которое электроны и дырки поверхностных уровней принимают в акте диссоциации адсорбированной молекулы. В § 4 будет показано, что диссоциация молекулы A_2 или B_2, представляющая собой одну из промежуточных стадий рассматриваемой нами реакции (2,1), может происходить вследствие взаимодействия адсорбированных молекул с электронами или дырками решетки. Там же будут определены те условия, при которых этот механизм диссоциации делается не только возможным, но и обязательным. В дальнейших параграфах на основе этого механизма определяется вид функции (2,6). Из анализа этой функции вытекает совокупность экспериментальных закономерностей, перечисленных в п. 1. Определяются также те условия при которых функция (2,6) может быть аппроксимирована функциями типа (2,4).

3. Концентрация электронов и дырок на поверхностных уровнях

При теоретической интерпретации явлений адсорбции слой адсорбированных молекул часто можно трактовать как двухмерный газ. Такая трактовка весьма распространена в теоретических работах по адсорбции Она вполне законна и плодотворна до тех пор, пока мы имеем дело с физической адсорбцией, т. е. до тех пор, пока влияние решетки адсорбента на адсорбированную молекулу может рассматриваться как слабое возмущение Картина двухмерного газа делается, однако, неприемлемой, коль скоро мы переходим к химической адсорбции, при которой адсорбированная молекула и решетка адсорбента образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как одно целое.

Мы будем исходить здесь из картины, в известной мере противоположной картине двухмерного газа. Будем рассматривать поверхностный слой

онного кристалла как двухмерный полупроводник, в котором адсорбированные атомы и молекулы играют роль примесей (дефектов), нарушающих строго периодическую структуру решетки. В этой картине автоматически обеспечивается участие адсорбированных атомов и молекул в электронном хозяйстве решетки. Заметим, что эта картина отнюдь не означает жесткой локализации адсорбированных частиц: за адсорбированными атомами и молекулами сохраняется способность ползания по поверхности решетки.

Схема электронных и дырочных уровней для такого двухмерного полупроводника представлена на рис. 4 (ось ox лежит в плоскости кристалла). Каждая из двух энергетических зон, изображенных на рисунке, берет свое начало от соответствующего таммовского поверхностного уровня [2]. Размытие дискретного таммовского уровня в зону конечной ширины возникает при переходе от одномерной модели, с которой оперировал Тамм, к трехмерной решетке. Это размытие есть результат перекрывания волновых функций соседних атомов поверхностного слоя решетки [3, 4]. Уровням зоны соответствуют волновые функции, модуль которых периодичен на поверхности кристалла, но быстро затухает по мере углубления в кристалл.

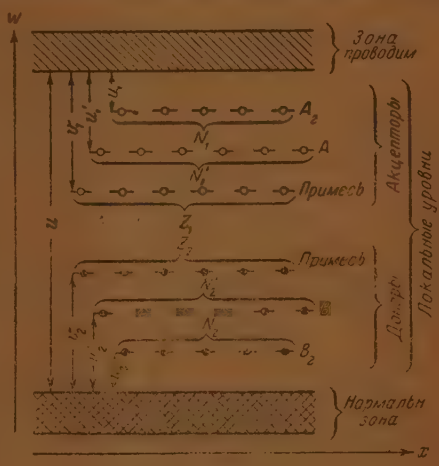


Рис. 4

Дискретные локальные уровни, изображенные на рис. 4, соответствуют дефектам, содержащимся на поверхности кристалла. Эти локальные уровни характеризуются волновыми функциями с резко выраженными максимумами около соответствующих дефектов и быстро спадающими по мере удаления от них. К дефектам относятся всякого рода примеси, присутствующие на поверхности и обусловленные технологией катализатора. К дефектам могут быть также отнесены адсорбированные на поверхности молекулы A_2, B_2, AB и атомы A, B, являющиеся промежуточными продуктами рассматриваемой нами реакции.

Заметим, что следует различать три типа дефектов, соответственно той роли, которую они играют в решетке.

I. Акцепторы, служащие ловушками (центрами прилипания) для электронов проводимости. Это — дефекты, обладающие определенным сродством к электрону проводимости.

II. Доноры, служащие поставщиками электронов. Их можно рассматривать в то же время как центры прилипания для дырок. Это — дефекты, обладающие определенным сродством по отношению к дырке.

III. Дефекты, которым не соответствуют никакие уровни в запрещенном участке на рис. 4. Их роль сводится к рассеянию электронов и дырок проводимости.

Принадлежность данного дефекта к тому или иному типу определяется характером дефекта и природой решетки.

Мы будем считать, что дефекты A_2 и A принадлежат к первому типу (сродство к электрону); дефекты B_2 и B — ко второму типу (сродство к дырке); дефекты AB — к третьему типу (последнее для дальнейшего не существенно).

Обозначим через N_1, N_2, N_3 поверхностную концентрацию соответственно молекул A_2, B_2, AB; через N_1', N_2' — концентрацию атомов A, B. Будем предполагать, что поверхность, кроме того, содержит на себе примесь-акцептор и примесь-донор. Концентрации этих примесей обозначим соответственно через Z_1 и Z_2. Эти примеси, связанные с биографией поверхности, будут служить модификаторами (промоторами и ядами) для нашей реакции. Пусть n_1— концентрация электронов в верхней зоне (зона проводимости), а n_2— концентрация дырок в нижней зоне (нормальная зона). Мы будем иметь:

$$\begin{cases} n_1 = X_1 \eta e^{-\frac{U}{2kT}}, \\ n_2 = X_2 \frac{1}{\eta} e^{-\frac{U}{2kT}}, \end{cases} \tag{3,1}$$

где

$$\eta = \sqrt{\frac{X_2 + N_2 e^{\frac{U_2}{kT}} + N_2' e^{\frac{U_2'}{kT}} + Z_2 e^{\frac{V_2}{kT}}}{X_1 + N_1 e^{\frac{U_1}{kT}} + N_1' e^{\frac{U_1'}{kT}} + Z_1 e^{\frac{V_1}{kT}}}}. \tag{3,2}$$

Смысл принятых здесь обозначений ясен из рис. 4. Константы X_1 и X_2 для нашей двухмерной модели имеют следующий вид:

$$X_i = G_i \frac{2\pi m_i kT}{h^2}, \qquad (i = 1,\ 2) \tag{3,3}$$

где m_1 и m_2— эффективные массы соответственно электрона и дырки, G_1, G_2— статистические веса соответственно верхней и нижней зоны (для s-зоны $G = 2$). Формулами (3,1) мы воспользуемся в дальнейшем.

Заметим в заключение, что схема уровней, изображенная на рис. 4, имеет смысл лишь постольку, поскольку каждому электрону и дырке может быть приписана своя индивидуальная волновая функция. Иначе говоря, эта схема предполагает, что многоэлектронная задача, с которой, строго говоря, мы имеем здесь дело, сведена к задаче одноэлектронной. Такой переход к одноэлектронной задаче может быть осуществлен с удовлетворительным приближением лишь в предположении, что концентрация коллективизированных электронов и дырок достаточно мала. В этом случае электроны и дырки можно считать движущимися независимо друг от друга в периодическом поле положительных и отрицательных ионов решетки, которые при этом должны трактоваться, как точечные заряды. Этой картиной определяются пределы применимости схемы, изображенной на рис. 4 [5,6].

4. Диссоциация адсорбированной молекулы

Рассмотрим акт соударения электрона проводимости с дефектом, обладающим сродством к электрону, например с атомом A или молекулой A_2, адсорбированными на поверхности. При таком соударении существует определенная вероятность захвата электрона дефектом.

При соударении с атомом A возможны два случая:

1) упругий удар;

2) прилипание электрона к атому A:

$$A + e \rightarrow A^-,$$

зображающееся на рис. 4 переходом электрона из зоны проводимости а локальный уровень атома А с отдачей решетке избыточной энергии $\varepsilon \geqslant U'_1$.

При соударении с молекулой A_2 возможны три случая:

1) упругий удар;

2) прилипание с образованием устойчивой молекулы A_2^-:

$$A_2 + e \rightarrow (A_2^-)_{уст.}$$

В этом случае электрон переходит из зоны проводимости на локальный уровень A_2, отдавая решетке энергию $\varepsilon \geqslant U_1$;

3) прилипание с образованием неустойчивой молекулы A_2^- и с последующей её диссоциацией на атомы А и A^-:

$$A_2 + e \rightarrow (A_2^-)_{неуст.} \rightarrow A + A^-.$$

Этот случай на языке рис. 4 означает исчезновение уровня A_2 с одновременным возникновением двух уровней А, один из которых принимает на себя электрон из зоны проводимости.

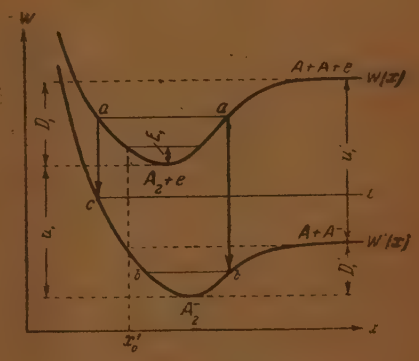


Рис. 5

Критерии для этих трех случаев могут быть сформулированы следующим образом. Обозначим через $W'(x)$ энергию взаимодействия атомов А и A^- на поверхности как функцию расстояния между ними, а через $W(x)$—энергию системы, состоящей из двух атомов А и электрона проводимости, как функцию расстояния x между атомами А при бесконечно удаленном электроне (ось ox параллельна поверхности кристалла). Прилипание электрона означает переход системы с кривой $W(x)$ на кривую $W'(x)$. Прилипание может иметь место, если

$$W(x) \geqslant W'(x). \tag{4,1}$$

При этом мы имеем прилипание без диссоциации, если, независимо от вида функций $W(x)$ и $W'(x)$, для некоторого значения $x > x_0$ выполняется условие

$$W'(x_0) < W'(x). \tag{4,2}$$

Мы имеем прилипание с диссоциацией, если для всех значений $x \geqslant x_0$ выполняется условие

$$W'(x_0) \geqslant W'(x), \tag{4,3}$$

где x_0 определяется из уравнения

$$W(x_0) = W_0. \tag{4,4}$$

Здесь W_0— энергия молекулы A_2 в момент удара.

Эти общие критерии могут быть проиллюстрированы на конкретном примере, когда кривые $W(x)$ и $W'(x)$ имеют вид изображенный на рис. 5. Здесь D_1 и D'_1 суть энергии диссоциации на поверхности, соответственно, молекул A_2 и A_2'; U_1 и U'_1 — энергии сродства к электрону проводимости соответственно молекулы A_2 и атома А. Очевидно:

$$D_1 + U_1 = D'_1 + U'_1.$$

Предположим, что в момент удара молекула A_2 находилась на колебательном уровне *aa*. С этого уровня на кривую $W'(x)$ возможны два переходы, изображенные на рис. 5 стрелками, *ab* и *ac*. Первый из них означает прилипание без диссоциации; второй — прилипание, сопровождающееся диссоциацией. Переход этого второго типа имеет место лишь в том случае, если молекула A_2 обладает в момент удара колебательной энергией, превышающей некоторое критическое значение E, которое играет здесь роль энергии активации. Действительно, выполнение условия (4,3), как это видно из рис. 5, обеспечено при всех $x_0 \leqslant x_0'$, или, иначе говоря, при всех $W_0 \geqslant E$, где x_0' определяется из уравнения:

$$W'(x_0') = W'(\infty), \tag{4,5}$$

а E определяется из уравнения:

$$E = W(x_0'). \tag{4,6}$$

Сравним рассмотренный механизм диссоциации на поверхности с хорошо изученным случаем диссоциации двухатомной молекулы под действием электронного удара в газовом разряде. Легко убедиться, что условия диссоциации на поверхности и в газовом разряде в известном смысле противоположны.

В газовом разряде, где мы имеем дело со свободной молекулой и с свободным электроном, наш механизм реакции прилипания

$$A_2 + e \rightarrow A + A^-$$

сравнительно маловероятен. Действительно, эта реакция сопровождается уменьшением энергии системы (как это видно хотя бы из рис. 5) и поэтому может протекать лишь при участии третьей частицы, принимающей на себя избыточную энергию, выделяющуюся при ударе (тройное соударение). При реакции же на поверхности необходимость тройного соударения отпадает: здесь «третьей частицей», принимающей на себя энергию, служит решетка кристалла.

Более вероятной для газового разряда является диссоциация без прилипания с образованием нейтральных атомов (находящихся в нормальном или возбужденном состояниях) или положительных ионов:

$$A_2 + e \rightarrow A + A + e, \tag{4,7}$$

или

$$A_2 + e \rightarrow A + A^+ + e + e. \tag{4,8}$$

На поверхности же, наоборот, эти реакции как раз являются маловероятными. Действительно, в реакциях типа (4,7) и (4,8) общая энергия системы в момент удара не изменяется, но энергия налетающего электрона уменьшается по крайней мере на величину, равную энергии диссоциации. Такая потеря энергии электроном не связана ни с какими ограничениями в случае свободного электрона в газовом разряде; в случае электрона в кристалле возможность потери энергии в значительной мере ограничена дискретной структурой энергетического спектра электрона.

Действительно, диссоциация без прилипания (сопровождающаяся потерей энергии электроном) на поверхности кристалла может быть осуществлена лишь с помощью какого-либо из следующих трех возможных механизмов:

а) Электрон проводимости после удара остается в зоне проводимости

$$A_2 + e \rightarrow A + A + e.$$

Это возможно в том случае, если электрон до удара находился на достаточно высоком уровне зоны проводимости, отстоящем по крайней мере

на расстоянии D_1 от ее нижней границы. Процесс схематически изображен на рис. 6, *а*; переход электрона с уровня *ab* на уровень *cd* соответствует моменту удара; очевидно, $bc \gg D_1$. Этот механизм надо считать маловероятным, так как он требует наличия достаточного количества электронов на достаточно высоких уровнях зоны проводимости.

б) Электрон проводимости в результате удара переходит в нормальную зону. Здесь удар сопровождается рекомбинацией электрона с дыркой, как это схематически изображено на рис. 6, *б*. Реакция может быть записана так:

$$A_2 + e + p \rightarrow A + A,$$

где *p* — символ дырки. Этот механизм также следует признать маловероятным, так как он требует тройного столкновения (молекула A_2 + электрон + дырка).

в) Электрон в результате удара переходит из зоны проводимости на локальный уровень примеси (рис. 6, *в*):

$$A_2 + e + G \rightarrow A + A + G^-,$$

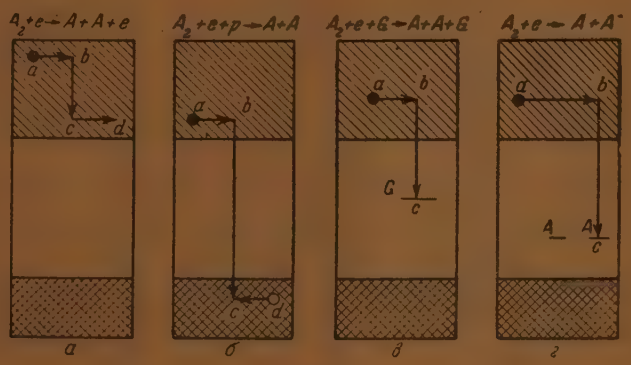


Рис. 6

где G — символ примеси. Здесь удар сопровождается прилипанием электрона к примеси G. И этот механизм является маловероятным по той же причине, что и предыдущий: он требует тройного столкновения (молекула A_2 + электрон + примесь G). Необходимость в тройном столкновении отпадает в том специальном случае, когда уровнем прилипания служит не посторонняя примесь G, а один из двух атомов A, образованных в результате удара (рис. 6, *г*):

$$A_2 + e \rightarrow A + A^-.$$

В этом случае уровень прилипания, принимающий на себя электрон, создается самим электроном. Этот случай представляет собой, однако, случай диссоциации с прилипанием, рассмотренный нами с самого начала (рис. 5).

До сих пор мы рассматривали диссоциацию под ударом электрона молекулы A_2, продукты диссоциации которой (атомы A) обладают сродством к электрону проводимости (изображаются уровнями - акцепторами на рис. 4). Совершенно таким же образом можно представить себе механизм диссоциации под ударом дырки для молекулы B_2, продукты диссоциации которой обладают сродством к дырке (изображаются на рис. 4 уровнями-донорами). (Диссоциация с помощью дырки не имеет аналога в газовом разряде.) Что касается молекулы AB, один из продуктов диссоциации которой (атом A) обладает сродством к электрону (акцептор), а другой

(атом B) — сродством к дырке (донор), то диссоциация такой молекулы с точки зрения рассматриваемого здесь механизма может происходить как под ударом электрона:

$$AB + e \rightarrow A^- + B,$$

так и под ударом дырки:

$$AB + p \rightarrow A + B^+.$$

5. Зависимость активности катализатора от концентрации электронов и дырок на поверхностных уровнях

Ход реакции (2,1) еще раз схематически представлен на рис. 7. Обозначим через

$$x_i,\ y_i,\ x'_i,\ y'_i \qquad (i = 1,\ 2,\ 3)$$

число молекул, вступающих за единицу времени в соответствующую промежуточную реакцию (рис. 7).

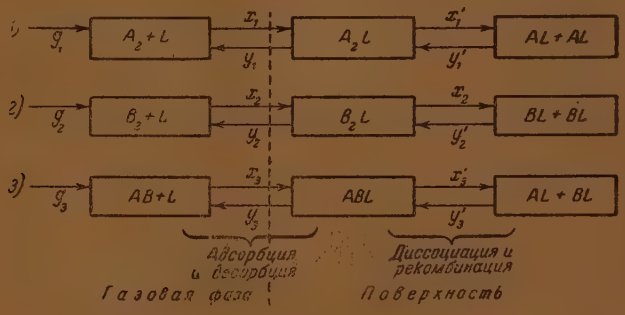


Рис. 7

При определении чисел x_i, y_i, x'_i, y'_i примем следующие предположения:

1) предположим, что мы имеем дело с достаточно малыми заполнениями поверхности;

2) будем пренебрегать возможной тепловой диссоциацией адсорбированных молекул по сравнению с диссоциацией, вызванной электронным (дырочным) ударом;

3) будем считать, что число электронов на уровнях-акцепторах и число дырок на уровнях-донорах мало по сравнению с числом соответствующих уровней

Тогда мы будем иметь:

$$\begin{cases} x_1 = a_1 p_1 \ldots y_1 = b_1 N_1 \ldots x'_1 = a'_1 N_1 n_1 \ldots\ldots\ldots\ldots y'_1 = b'_1 N_1'^2 \\ x'_2 = a_2 p_2 \ldots y_2 = b_2 N_2 \ldots x'_2 = a'_2 N_2 n_2 \ldots\ldots\ldots\ldots y'_2 = b'_2 N_2'^2 \\ x_3 = a_3 p_3 \ldots y_3 = b_3 N_3 \ldots x'_3 = a'_3 N_3 (c_1 n_1 + c_2 n_2) \ldots y'_3 = b'_3 N'_1 N'_2. \end{cases} \qquad (5,1)$$

Мы ограничимся рассмотрением случая установившегося стационарного режима. Этот случай характеризуется условиями:

$$p_1,\ p_2,\ p_3 = \text{const},$$
$$N_1,\ N_2,\ N_3 = \text{const},$$
$$N'_1,\ N'_2 = \text{const}.$$

Из этих условий мы получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} g_1 = x_1 - y_1 \ldots x_1 - y_1 = x_1' - y_1' \ldots 2(x_1' - y_1') + (x_3' - y_3') = 0 \\ g_2 = x_2 - y_2 \ldots x_2 - y_2 = x_2' - y_2' \ldots 2(x_2' - y_2') + (x_3' - y_3') = 0 \\ g_3 = x_3 - y_3 \ldots x_3 - y_3 = x_3' - y_3', \end{cases} \quad (5,2)$$

где g_1, g_2, g_3 — число ежесекундно подводимых к поверхности молекул A_2, B_2, AB. Отсюда, между прочим, вытекает:

$$g = 2g_1 = 2g_2 = -g_3, \quad (5,3)$$

где g — скорость нашей реакции. Таким образом, реакция течет в направлении:

$$A_2 + B_2 \to 2AB, \quad \text{если} \quad x_3' < y_3',$$

или же в обратном направлении:

$$2AB \to A_2 + B_2, \quad \text{если} \quad x_3' > y_3'.$$

Из системы уравнений (5,2) могут быть определены концентрации $N_1, N_2, N_3, N_1', N_2'$ как функции n_1 и n_2 (при заданных p_1, p_2, p_3). При решении этой системы мы будем исходить из следующих предположений:

1) Будем считать, что

$$|g_i| \ll x_i. \quad (5,4)$$

Это значит, что число подводимых молекул мало по сравнению с числом молекул, адсорбируемых за тот же промежуток времени. Это — случай равновесия между поверхностью и газовой фазой (число адсорбируемых молекул равно числу десорбируемых за единицу времени).

2) Будем считать, что

$$x_3' \ll y_3'. \quad (5,5)$$

Это значит, что мы пренебрегаем диссоциацией молекул AB. Это условие всегда может быть достигнуто при достаточно малом N_3 (иначе говоря, при достаточно малом p_3).

При этих предположениях уравнения (5,2) принимают вид:

$$\left.\begin{array}{l} x_1 = y_1 \ldots\ldots\ldots\ldots a_1 p_1 = b_1 N_1 \\ x_2 = y_2 \ldots\ldots\ldots\ldots a_2 p_2 = b_2 N_2 \\ x_3 = y_3 \ldots\ldots\ldots\ldots a_3 p_3 = b_3 N_3 \end{array}\right\} \quad (5,6а)$$

$$\left.\begin{array}{l} y_3' = 2(x_1' - y_1') \ldots b_3' N_1' N_2' = 2(a_1' N_1 n_1 - b_1' N_1'^2) \\ y_3' = 2(x_2' - y_2') \ldots b_3' N_1' N_2' = 2(a_2' N_2 n_2 - b_2' N_2'^2) \end{array}\right\} \quad (5,6б)$$

$$g = y_3' \ldots\ldots\ldots\ldots g = b_3' N_1' N_2' \quad (5,6в)$$

Подставляя (5,6а) в (5,6б) и решая систему (5,6б), получим:

$$N_i' = \sqrt{A_i \frac{(B_i + C) - \sqrt{(B_i + C)^2 - (C^2 - 1)}}{(C^2 - 1)}}, \quad (5,7)$$

где $i = 1, 2$. Здесь приняты обозначения:

$$\begin{cases} A_1 = 8\dfrac{a_1 a_1' b_2'}{b_1 b_3'^2} n_1 p_1, \qquad B_1 = \dfrac{1}{B_2} = \dfrac{b_1 a_2 a_2'}{a_1 b_2 a_1'} \cdot \dfrac{n_2 p_2}{n_1 p_1}, \\ A_2 = 8\dfrac{a_2 a_2' b_1'}{b_2 b_3'^2} n_2 p_2, \qquad C = 8\dfrac{b_1' b_2'}{b_3'^2} - 1. \end{cases} \quad (5,8)$$

Подставляя (5,7) в (5,6в), мы получаем g, как функцию от n_1 и n_2:

$$g = g(n_1, n_2).$$

Выражение (5,7) принимает особенно простой вид в двух предельных случаях:

$$\text{а) } B_i \gg 1,$$
$$\text{б) } B_i \ll 1.$$

Рассмотрим эти два случая.

а) Положим $B_1 \gg 1$ и, следовательно, $B_2 \ll 1$. Это условие можно переписать так:

$$\frac{n_1}{n_2} \ll \frac{b_1 a_2 a_2' p_2}{a_1 b_2 a_1' p_1}. \tag{5,9а}$$

В этом случае, как легко видеть (считая $C \approx 1$), выражение (5,7) принимает вид:

$$N_1' = \sqrt{\frac{A_1}{2B_1}}, \qquad N_2' = \sqrt{\frac{A_2}{C+1}},$$

и, следовательно,

$$g = b_3' \sqrt{\frac{A_1 A_2}{2B_1(C+1)}} = 2\frac{a_1}{b_1} a_1' p_1 n_1. \tag{5,10а}$$

б) Положим $B_1 \ll 1$ и, следовательно, $B_2 \gg 1$. Это условие можно записать так:

$$\frac{n_1}{n_2} \gg \frac{b_1 a_2 a_2' p_2}{a_1 b_2 a_1' p_1}. \tag{5,9б}$$

В этом случае выражение (5,7) принимает вид:

$$N_1' = \sqrt{\frac{A_1}{C+1}}, \qquad N_2' = \sqrt{\frac{A_2}{2B_2}},$$

и, следовательно,

$$g = b_3' \sqrt{\frac{A_1 A_2}{2B_2(C+1)}} = 2\frac{a_2}{b_2} a_2' p_2 n_2. \tag{5,10б}$$

Заметим, что параметры a_i, b_i, a_i' (где $i=1,2$), фигурирующие в окончательных формулах (5,9а, б) и (5,10а, б), являются функциями температуры T. Если электроны и дырки на поверхностных уровнях трактовать как свободный двухмерный газ, мы будем иметь:

$$\frac{a_i}{b_i} = \frac{\nu_i}{\sqrt{M_i kT}} e^{\frac{Q_i}{kT}}, \qquad a_i' = \frac{\mu_i d_i}{4}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m_i}} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \tag{5,1}$$

где $i=1, 2$, причем

Q_i — теплота адсорбции для молекул i-го сорта,
E_i — энергия активации при диссоциации,
M_i — масса молекулы,
d_i — эффективный диаметр молекулы при столкновении с электроном (дыркой),
m_i — эффективная масса электрона ($i=1$) или дырки ($i=2$),
ν_i, μ_i — коэффициенты, имеющие смысл вероятностей.

Заметим, что параметры с индексом $i=3$ (относящиеся к молекуле A) выпадают из окончательных формул. Это есть следствие сделанного нам

предположения (5,5), означающего пренебрежение скоростью обратной реакции ($2AB \to A_2 + B_2$) по сравнению со скоростью прямой реакции ($A_2 + B_2 \to 2AB$).

6. Зависимость активности катализатора от концентрации примеси

Возвратимся к формуле (3,1).

Будем считать, что катализатор содержит лишь один сорт примеси. Положим для определенности, что эта примесь является донором. Тогда в (3,2) мы можем положить:

$$Z_1 = 0, \quad Z_2 = Z, \quad \nu_2 = \nu.$$

Заметим, что все дальнейшие формулы могут быть перенесены и на случай примеси-акцептора; в этом случае, однако, во всех формулах индексы 1 и 2 надо поменять местами.

Предположим, что мы имеем дело с достаточно малыми заполнениями поверхности, так что можно положить:

$$\begin{cases} N_i e^{\frac{U_i}{kT}} \ll X_i, \\ N_i' e^{\frac{U_i'}{kT}} \ll X_i, \end{cases} \tag{6,1}$$

где $i = 1, 2$. Кроме того, будем считать

$$X_1 \approx X_2 \approx X \tag{6,2}$$

(это последнее предположение, упрощающее формулы, не является обязательным).

Тогда формулы (3,1) примут вид:

$$\begin{cases} n_1 = X \sqrt{1 + \frac{Z}{X} e^{\frac{V}{kT}}} \cdot e^{-\frac{U}{2kT}}, \\ n_2 = \frac{X}{\sqrt{1 + \frac{Z}{X} e^{\frac{V}{kT}}}} \cdot e^{-\frac{U}{2kT}}. \end{cases} \tag{6,3}$$

Введем в рассмотрение два критических значения концентрации $Z = Z_0$ и $Z = Z_M$, которые определим следующим образом:

$$\begin{cases} Z_0 = X e^{-\frac{V}{kT}}, \\ Z_M = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \cdot \frac{d_2 p_2}{d_1 p_1} \cdot X e^{-\frac{V - (Q_2 - E_2) + (Q_1 - E_1)}{kT}}, \end{cases} \tag{6,4}$$

причем будем считать

$$Z_0 \ll Z_M, \tag{6,5}$$

что имеет место, как это видно из (6,4), если

$$\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \cdot \frac{d_2 p_2}{d_1 p_1} \cdot e^{\frac{(Q_2 - E_2) - (Q_1 - E_1)}{kT}} \gg 1, \tag{6,5'}$$

Заметим, что при $Z \ll Z_0$ и $Z \gg Z_0$ формулы (6,3) принимают следующий вид:

$$\begin{cases} \text{при} \quad Z \ll Z_0 \ldots \quad n_1 = n_2 = X e^{-\frac{U}{2kT}}. & (6{,}6) \\ \text{при} \quad Z \gg Z_0 \ldots \begin{cases} n_1 = X \sqrt{\frac{Z}{X}}\, e^{-\frac{U-V}{2kT}} \\ n_2 = X \sqrt{\frac{X}{Z}}\, e^{-\frac{U+V}{2kT}}. \end{cases} & (6{,}7) \end{cases}$$

Заметим, далее, что условие (5,9 а) предыдущего параграфа эквивалентно условию $Z \ll Z_M$, а условие (5,9 б) — условию $Z \gg Z_M$. В этом легко убедиться, подставляя в (5,9 а) и (5,9 б) выражения (5,11) и (6,7) и полагая $\nu_1 \approx \nu_2$, $\mu_1 \approx \mu_2$, $m_1 \approx m_2$.

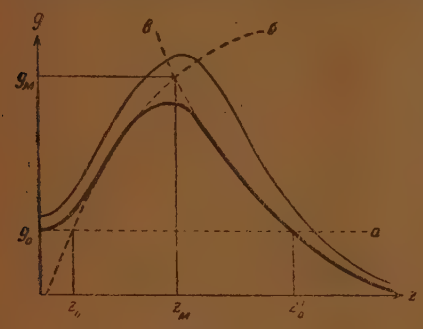


Рис. 8

Точки $Z = Z_0$ и $Z = Z_M$ делят всю шкалу концентраций Z на три области:

а) область «малых» концентраций $Z \ll Z_0$,
б) область «средних» концентраций $Z_0 \ll Z \ll Z_M$,
в) область «больших» концентраций $Z \gg Z_M$.

В областях «малых» и «средних» концентраций ($Z \ll Z_M$) активность катализатора g дается формулой (5,10 а), в которую при $Z \ll Z_0$ надо подставить выражение (6,6), а при $Z_0 \ll Z \ll Z_M$ — выражение (6,7). В области «больших» концентраций ($Z \gg Z_M$) активность g определяется формулой (5,10 б), в которую должно быть подставлено выражение (6,7). Таким образом, мы имеем:

$$\begin{cases} \text{а) при} \quad Z \ll Z_0 \ldots\ldots \quad g = \gamma_1 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} p_1 = g_0(T), & (6{,}8\text{а}) \\ \text{б) при} \quad Z_0 \ll Z \ll Z_M \ldots \quad g = \gamma_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \sqrt{\frac{Z}{X}}\, p_1 = g_1(T), & (6{,}8\text{б}) \\ \text{в) при} \quad Z \gg Z_M \ldots\ldots \quad g = \gamma_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \sqrt{\frac{X}{Z}}\, p_2 = g_2(T), & (6{,}8\text{в}) \end{cases}$$

где, согласно (6,6), (6,7) и (5,11) $\left(\text{полагая } \nu_1 \approx \nu_2 \approx 1, \quad \mu_1 \approx \mu_2 \approx \frac{1}{2}, \right.$ $\left. m_1 \approx m_2 \approx m\right)$:

$$\begin{cases} \gamma_1 = \frac{d_1}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{M_1 m}}\, X, \qquad \varepsilon_0 = \frac{U}{2} - (Q_1 - E_1). \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \varepsilon_1 = \frac{U-V}{4} - (Q_1 - E_1), \\ \gamma_2 = \frac{d_2}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{M_2 m}}\, X, \qquad \varepsilon_2 = \frac{U+V}{4} - (Q_2 - E_2). \end{cases} \qquad (6{,}9)$$

Параметр X имеет вид (3,3):

$$X=\frac{G}{h^2}2\pi mkT,$$

где G — статистический вес зоны проводимости (нормальной зоны);
m — эффективная масса электрона (дырки).

Формулы (6.6)—приближенные, справедливые лишь в определенных интервалах значений Z. Точная формула для g, охватывающая все значения Z, имеет более сложный вид. Она может быть получена подстановкой (5,7) в (5,6в), причем n_1 и n_2 в (5,7) имеют вид (6,3).

Зависимость активности g от концентрации примеси Z изображена на рис. 8 (ср. с рис. 1). Жирная кривая изображает истинный ход функции $g=g(Z)$; пунктирные кривые *а*, *б*, *в* соответствуют аппроксимированным формулам (6,8 а), (6,8 б), (6,8 в).

Мы видим, что активность катализатора g сперва растет вместе с Z, достигает максимума при $Z\approx Z_M$, а затем, при дальнейшем добавлении примеси, начинает падать. Положение максимума и его высота определяются формулами:

$$\begin{cases} Z_M=\dfrac{\gamma_2 p_2}{\gamma_1 p_1}Xe^{-\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{kT}} \\ g_M=\sqrt{\gamma_1\gamma_2 p_1 p_2}\,e^{-\frac{\varepsilon_2+\varepsilon_1}{kT}}, \end{cases} \tag{6,10}$$

где приняты обозначения (6,9).

Максимум на кривой $g=g(Z)$ появляется как результат соревнования двух противоположно действующих факторов. Действительно, по мере увеличения Z концентрация электронов n_1 возрастает, а концентрация дырок n_2 падает, как это видно из (6,7). Поэтому по мере добавления примеси реакция

$$A_2L\rightarrow AL+AL \tag{6,11а}$$

ускоряется, а реакция

$$B_2L\rightarrow BL+BL \tag{6,11б}$$

замедляется. Примесь играет роль промотора по отношению к реакции (6,11а), которая представляет собой одну из промежуточных стадий процесса; но та же примесь играет роль яда по отношению к реакции (6,11б), являющейся другой промежуточной стадией. Активность катализатора определяется наиболее медленной стадией. При $Z\ll Z_M$ такой наиболее медленной стадией является реакция (6,11а), а при $Z\gg Z_M$ — реакция (6,11б).

При повышении температуры вся кривая $g=g(Z)$ смещается вверх, как это изображено на рис. 8 светлой кривой, причем максимум сдвигается

влево, если $\varepsilon_2-\varepsilon_1<0$, т. е. $V<(Q_2-E_2)-(Q_1-E_1)$, (6,12а)
вправо, если $\varepsilon_2-\varepsilon_1>0$, т. е. $V>(Q_2-E_2)-(Q_1-E_1)$. (6,12б)

С увеличением Z при переходе через критические точки $Z=Z_0$ и $Z=Z_M$ энергия активации меняется, как это видно из формул (6,8). При переходе от «малых» концентраций к «средним» энергия активации уменьшается на величину

$$\varepsilon_0-\varepsilon_1=\frac{V}{2},$$

где V — энергия сродства примеси к дырке; порядок реакции при этом сохраняется. При переходе из области «средних» концентраций в область

«больших» концентраций, т. е. при переходе через максимум на рис. 8, энергия активации изменяется на величину

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = V - (Q_2 - E_2) + (Q_1 - E_1),$$

т. е. уменьшается, если имеет место условие (6,12 а), или увеличивается, если имеет место условие (6,12 б); при этом также изменяется порядок реакции, как это видно из сравнения (6,8 б) с (6,8 а).

Коэффициент модификации $\mu(Z)$, согласно определению (2,7) и на основании формул (6,8) и (6,7), имеет вид:

$$\begin{cases} \text{при} \quad Z_0 \ll Z \ll Z_M \; . \; . \; . \; \mu = \sqrt{\dfrac{Z}{X}}\, e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}} = \sqrt{\dfrac{n_1}{n_2}}, \\ \text{при} \quad Z \gg Z_M \; . \; . \; . \; . \; . \; \mu = \dfrac{\gamma_2 p_2}{\gamma_1 p_1} \sqrt{\dfrac{X}{Z}}\, e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{kT}} = \mu_M^2 \sqrt{\dfrac{n_2}{n_1}}, \end{cases} \tag{6,13}$$

где

$$\mu_M = \mu(Z_M) = \sqrt{\frac{\gamma_2 p_2}{\gamma_1 p_1}}\, e^{-\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{2kT}} \tag{6,14}$$

— максимальное значение коэффициента модификации. При этом

$$\begin{cases} \mu \approx 1 & \text{при} \quad Z \ll Z_0, \\ \mu \gg 1 & \text{при} \quad Z_0 \ll Z \ll Z_0', \\ \mu \ll 1 & \text{при} \quad Z \gg Z_0', \end{cases}$$

где критическая точка $Z = Z_0'$ (рис. 8), при переходе через которую наша примесь из «промотора» превращается в «яд», определяется уравнением:

$$Z_0' = \left(\frac{\gamma_2 p_2}{\gamma_1 p_1}\right)^2 X e^{-2\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{kT}}. \tag{6,15}$$

Отметим следующие простые соотношения:

$$Z_0 Z_0' = Z_M^2, \quad \mu_M^2 = \sqrt{\frac{Z_M}{Z_0}} = \sqrt{\frac{Z_0'}{Z_M}}. \tag{6,16}$$

Эти соотношения вытекают из сравнения (6,4), (6,10), (6,15), (6,14).

7. Зависимость активности катализатора от температуры

Рассмотрим зависимость g от T при заданном содержании примеси $Z = \text{const}$.

Примем обозначения (6,10) и (6,8) предыдущего параграфа:

$$\begin{cases} g_M(T) = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2 p_1 p_2}\, e^{-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{kT}}, \\ g_0(T) = \gamma_1 p_1 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}, \\ g_1(T) = \gamma_1 p_1 \sqrt{\dfrac{Z}{X}}\, e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}, \\ g_2(T) = \gamma_2 p_2 \sqrt{\dfrac{X}{Z}}\, e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}. \end{cases} \tag{7,1}$$

Определим точки пересечения этих кривых. Обозначим через T^*, T_0, T_M соответственно точки пересечения каждой из кривых (7,1) с последующей, так что

$$\begin{cases} g_M(T^*)=g_0(T^*), \text{ откуда } \quad T^*=\dfrac{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)+(\varepsilon_0-\varepsilon_2)}{k\ln\dfrac{X}{Y}}, \\ g_0(T_0)=g_1(T_0), \text{ откуда } \quad T_0=\dfrac{2(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}{k\ln\dfrac{X}{Z}}, \\ g_1(T_M)=g_2(T_M), \text{ откуда } \quad T_M=\dfrac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{k\ln\dfrac{Y}{Z}}, \end{cases} \tag{7,2}$$

где принято обозначение

$$Y=\frac{\gamma_2 p_2}{\gamma_1 p_1}X. \tag{7,3}$$

Заметим, что точка T^* определяет границы применимости нашей теории со стороны высоких температур. Действительно, исходное условие (6,5) в обозначениях (7,1) может быть переписано так:

$$g_M(T)\gg g_0(T), \text{ откуда } \quad T\ll T^*. \tag{7,4}$$

Заметим, далее, что кривые $g_1(T)$, $g_2(T)$, $g_M(T)$ имеют общую точку пересечения, т. е. точка T_M лежит всегда на кривой $g_M(T)$, так что

$$g_1(T_M)=g_2(T_M)=g_M(T_M),$$

что легко проверить на основании (7,2) и (7,1).

Активность катализатора g, как функция T, при заданном $Z=\text{const}$, согласно (6,8) имеет вид:

$$\begin{cases} \text{при } g_1\ll g_0 \ldots\ldots\ldots Z\ll Z_0 \ldots\ldots \text{ и, след., } g=g_0(T) \\ \text{при } g_0\ll g_1\ll g_M \ldots\ldots Z_0\ll Z\ll Z_M \ldots \text{ и, след., } g=g_1(T) \\ \text{при } g_1\gg g_M \ldots\ldots\ldots Z\gg Z_M \ldots\ldots \text{ и, след., } g=g_2(T) \end{cases} \tag{7,5}$$

Будем различать два случая:

а) $\varepsilon_1>\varepsilon_2$ ..., т. е. $V<(Q_2-E_2)-(Q_1-E_1)$,

б) $\varepsilon_1<\varepsilon_2$ ..., т. е. $V>(Q_2-E_2)-(Q_1-E_1)$.

Рассмотрим каждый из этих случаев.

а) Пусть $\varepsilon_1>\varepsilon_2$. В этом случае, как это видно из (7,2), мы имеем

$$\begin{cases} T_0\leqslant T^*\leqslant T_M & \text{при } Z\leqslant Z^*, \\ T_M\leqslant T^*\leqslant T_0 & \text{при } Z\geqslant Z^*. \end{cases}$$

где Z^*, определяемое из условия

$$T_0(Z^*)=T_M(Z^*)=T^*,$$

имеет вид

$$Z^*=\{X^{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}Y^{2(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}\}^{\frac{1}{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)+(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}}, \tag{7,6}$$

На рис. 9 изображены кривые (7,1) для случая $Z<Z^*$ (рис. 9, *а*) и для случая $Z>Z^*$ (рис. 9, *б*). Жирная ломаная кривая, в согласии с (7,5), представляет собой ход функции $g=g(T)$. Точка T_0 на рис. 9, *а* по мере увеличения Z сдвигается влево, как это видно из (7,2), и при $Z=Z^*$ совпадает с точкой T^*. Точка T_M на рис. 9, *б* совпадает с точкой T^* при $Z=Z^*$ и при дальнейшем увеличении Z сдвигается вправо. Таким образом, мы получаем тот или иной тип излома на кривой $g=g(T)$ в зависимости от содержания примеси Z в катализаторе (ср. с рис. 2, *б* и 2, *а*).

На рис. 9, *в* изображено семейство кривых $g=g(T)$, соответствующих различным значениям Z. Кривые перенумерованы в порядке возрастания Z.

Кривая *4—4* соответствует $Z=Z^*$. Мы видим, что кривые с различными Z пересекаются. Такое пересечение кривых еще раз изображено на рис. 9, *г*. На этом рисунке кривая *AA* соответствует меньшему, а кривая *BB* — большему содержанию примеси. Добавление примеси уменьшает энергию активации с одновременным уменьшением предэкспоненциального множителя. Мы видим, что одна и та же добавка примеси оказывает промотирующее действие в области низких температур и отравляющее — в области высоких температур (ср. рис. 3, *б*).

б) Положим теперь $\varepsilon_1<\varepsilon_2$. В этом случае мы имеем, как это видно из (7,2),

$$\begin{cases} T^* \leqslant T_0 \leqslant T_M & \text{при} \quad Z \leqslant Z^*, \\ T_M \leqslant T^0 \leqslant T^* & \text{при} \quad Z \geqslant Z^*, \end{cases}$$

где Z^* имеет вид (7,6).

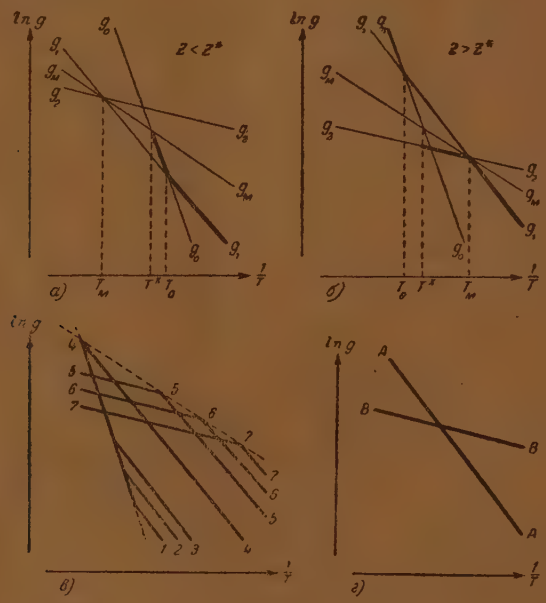


Рис. 9

На рис. 10, *а* изображена система кривых (7,1) для случая $Z<Z^*$, а на рис. 10, *б* — для случая $Z>Z^*$. Жирная ломаная представляет собой функцию $g=g(T)$. В случае $Z<Z^*$ мы имеем два перелома на кривой $g=g(T)$. Точки T_0 и T_M на рис. 10, *а* по мере увеличения Z сдвигаются влево и при $Z=Z^*$ сливаются с точкой T^*, что видно из (7,2).

На рис. 10, *в* изображено семейство кривых $g=g(T)$, соответствующих различным Z, причем кривые перенумерованы в порядке возрастания Z. Кривая *5—5* соответствует значению $Z=Z^*$. Кривые с различными Z пересекаются, что отдельно изображено на рис. 10, *г*. На этом рисунке кривая *AA* соответствует меньшему, а кривая *BB* — бо́льшему содержанию примеси. В нашем случае (в противоположность случаю а) добавление примеси увеличивает энергию активации и вместе с тем увеличивает предэкспоненциальный множитель. Добавка примеси, как мы видим, при низких температурах играет роль яда, а при высоких температурах — роль промотора (ср. с рис. 3, *а*).

Рассмотрим происхождение переломов T_0 и T_M на кривой $g=g(T)$ (см. рис. 9, *а*, 9, *б*, 10, *а*).

1) При повышении температуры возрастает как концентрация электронов n_1, так и концентрация дырок n_2 в решетке. Поэтому повышение температуры ускоряет как реакцию

$$A_2L \rightarrow AL + AL, \qquad (7,7)$$

так и реакцию

$$B_2L \rightarrow BL + BL. \qquad (7,8)$$

При переходе через точку $T = T_M$ одна реакция обгоняет другую. Точка $T = T_M$ (точка перелома) свидетельствует о достижении такого критического соотношения между концентрациями n_1 и n_2, при котором скорости реакций (7,7) и (7,8) сравниваются.

2) При повышении температуры отношение $\frac{n_1}{n_2}$ уменьшается, стремясь

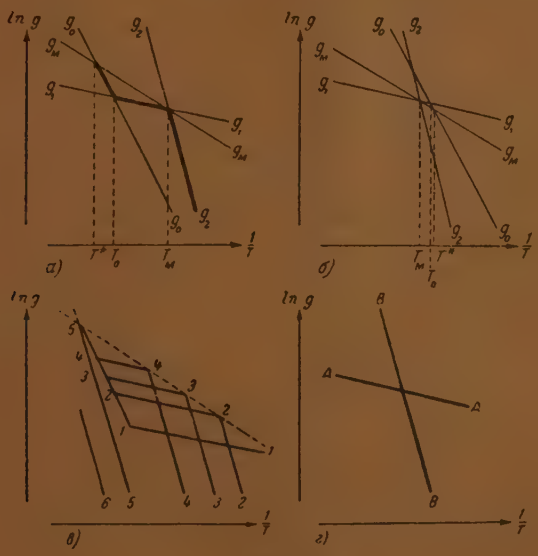


Рис. 10

к единице. Точка $T = T_0$ (точка перелома) свидетельствует о достижении равенства между концентрациями электронов и дырок: $n_1 \approx n_2$. При переходе через эту точку примесь, как поставщик электронов, практически выпадает из игры.

Отметим в заключение характерную черту механизма промотирующего и отравляющего действия примеси. Влияние примеси на скорость реакции отнюдь не предполагает непосредственного контакта между атомами примеси и адсорбированными молекулами. Расстояние между примесью и молекулами на поверхности кристалла предполагается достаточно большим для того, чтобы исключалось непосредственное взаимодействие между ними. Молекулы, участвующие в реакции, сидят практически на «чистой»

поверхности. Воздействие примеси на ход реакции передается через элек
тронный и дырочный газ, концентрация которого регулируется примесью

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступил
27. VI. 194

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Журн. физ. хим., 21, 1143, 1947.
2. И. Е. Тамм, Sow. Phys., 1, 733, 1932.
3. Goodwin, Pr. Cambr. Phil. Soc., 35, 205, 1939.
4. Ф. Ф. Вольненштейн, Журн. физ. химии, 21, 1917, 1947.
5. Я. И. Френкель, Вестник АН СССР, № 10, 61, 1946.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, «Электропроводность полупроводников», ГТТИ 1947.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРОЯВИТЕЛЯ И СКОРОСТЬ ПРОЯВЛЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. Н. Шишкина

1. Процесс проявления основан на реакции

$$Ag^+ + Red \rightleftarrows Ag + Ox$$

Свободная энергия этой реакции определяется разностью потенциала бромосеребряного электрода, образованного серебром скрытого изображения, включенным в кристаллы бромистого серебра, и окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества.

Во многих работах [1—8] было показано, что для одного и того же проявляющего вещества существует пропорциональная зависимость между этой разностью потенциалов и проявляющей способностью раствора. В некоторых пределах чем больше разность потенциалов, тем больше скорость проявления.

Известно, что нельзя ожидать в общем случае пропорциональности между сродством и скоростью реакции. Поэтому наблюденная пропорциональность может являться лишь частным случаем. Этот факт может быть объяснен тем, что как скорость процесса, так и значение Ox-Red-потенциала проявляющего вещества связаны с активной концентрацией восстановленной формы последнего. Действительно, скорость проявления пропорциональна активной концентрации, а Ox-Red-потенциал проявляющего вещества при наличии в растворе сульфита изменяется пропорционально логарифму концентрации восстановленной формы этого вещества.

Наличие пропорциональности между сродством и скоростью у каждой из двух независимых реакций еще не означает, что при равных величинах сродства скорости реакции будут также одинаковыми. Однако в том случае, когда реакции происходят между близкими по строению веществами по одинаковому механизму, может наблюдаться также и равенство скоростей двух реакций при равных величинах их сродства.

Такой именно случай удалось нам наблюдать при изучении реакции проявления бромосеребряных светочувствительных слоев парааминофенолом и метилпарааминофенолом (метолом) проявителями [9].

При этом потенциалы «серебряной» системы, при условии равенства концентраций ионов брома в обоих проявляющих растворах, были одинаковыми. Различие в величинах $\overline{Ox}$-$\overline{Red}$-потенциалов парааминофенола и метола, присутствовавших в растворах в равных молекулярных концентрациях, могло быть компенсировано соответствующим изменением pH одного из растворов.

Таким образом, зная зависимость $\overline{Ox}$-$\overline{Red}$-потенциала от pH для каждого из этих веществ и подбирая такие значения pH растворов, при которых величины разностей потенциалов между «серебряной» и «проявляющей» системами для обеих реакций были бы равны, мы при равных временах проявления получали равные плотности почернения.

Аналогичная пропорциональность между сродством и скоростью реакции была наблюдена Димротом [10] при изучении реакций гидрирования хинонов и дегидрирования гидрохинонов, протекающих по одинаковому механизму.

Все указанные исследования производились при одной температуре.

Из фотографической практики известно, что если два проявителя при одной температуре работают одинаково, то при изменении температуры одинаковость их действия не сохраняется. Изучение температурной зависимости проявления не привело до сих пор к установлению закономерности, которая позволила бы предсказать, какие изменения должны быть произведены в составе одинаково работающих при некоторой температуре проявляющих растворов, чтобы при любой другой температуре сохранить одинаковость их действия.

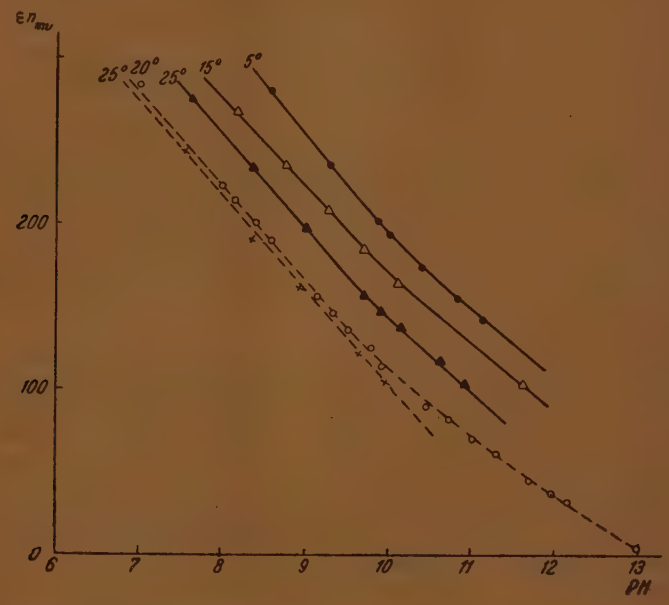


Рис. 1. ——— сплошная черта — парааминофенол; - - - - - штриховая черта — метол

Если бы оказалось, что наблюденная нами пропорциональность между разностью потенциалов и скоростью проявления сохраняется при различных температурах, то мы получили бы возможность решать задачу о создании двух проявителей с различными проявляющими веществами, дающих при различных температурах одинаковые между собою фотографические результаты.

Такие растворы можно составлять по указанному выше принципу учитывая температурный коэффициент $\overline{O}$x-$\overline{R}$ed-потенциалов проявляющих веществ. В настоящее время имеются данные относительно температурной зависимости окислительно-восстановительных потенциалов для метола и парааминофенола, полученные Богдановым [11, 12] и Камероном [13]. Богдановым получены данные об изменении потенциалов парааминофенола в зависимости от pH при температурах 5, 15 и 25°C и для метола при 25°C. Камерон получил аналогичную зависимость для метола при 20°C (рис. 1). Наличие этих данных, а также результаты, полученные в цитированной работе, определили выбор проявляющих веществ для экспериментальной проверки высказанных предположений. Опыты производились при 10, 15, 20 и 25°C.

Экспериментальная часть

Вычисления значений потенциалов «серебряной» системы производились, исходя из предположения, что этот потенциал соответствует потенциалу бромосеребряного электрода, погруженного в раствор проявителя. Концентрация бромида в обоих проявителях поддерживалась одинаковой и потому потенциал «серебряной» системы изменялся только вследствие изменения температуры.

Окислительно-восстановительный потенциал проявляющего вещества можно выразить уравнением

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]} + \frac{RT}{nF} \ln f(\mathrm{H}^+); \qquad (2)$$

полагая

$$E_n = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln f(\mathrm{H}^+), \qquad (3)$$

получим уравнение

$$E = E_n + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]} \qquad (4)$$

Концентрация Red-формы в обоих сопоставляемых растворах (метоловом и парааминофеноловом) выбиралась одинаковой, а концентрация Ox-формы в присутствии сульфита является весьма небольшой и постоянной величиной, составляющей определенную часть Red-формы (Эванс [15]).

Следовательно, второй член уравнения (4) для обоих проявителей будет одинаковым и для определения значений окислительно-восстановительного потенциала можно оперировать лишь с величиной E_n.

Все применявшиеся в работе вещества анализировались. При составлении рецептуры проявителя учитывались аналитические содержания этих веществ. Проявитель имел состав: проявляющее вещество — 0,01 мол/л, сульфит натрия — 0,20 мол/л, сода — 0,20 мол/л и бромистый калий — 0,01 мол/л.

Первая серия опытов производилась таким образом, что состав исходного проявителя, содержавшего в качестве проявляющего вещества парааминофенол, сохранялся при всех значениях температур неизменным. К другому проявителю, содержавшему в качестве проявляющего вещества метол, добавлялись, в зависимости от температуры, различные количества 1 N раствора H_2SO_4. Количества эти выбирались таким образом, чтобы создать в растворе то значение pH, при котором E_n метола равнялся бы E_n парааминофенола при каждой температуре. Данные о температурной зависимости E_n для метола и парааминофенола заимствовались нами из рис. 1.

Вторая серия опытов, в сущности повторяющая первую, производилась при условии неизменности состава метолового проявителя при различных температурах.

pH парааминофенолового проявителя соответственно изменялся добавлением необходимых количеств 1 N раствора NaOH. Вследствие неполноты данных по изменению E_n в зависимости от pH при различных температурах приходилось пользоваться в случае парааминофенола интерполяцией (для 20 и 10°C), а в случае метола экстраполяцией (для 15 и 10°C). При $t = 10°C$ для достижения необходимого E_n требовалось создать в растворе парааминофенола настолько высокий pH [~12], что измерения становились не вполне надежными, а следовательно, уменьшалась точность совпадения E_n для двух проявителей.

Измерения pH производились до и после проявления одновременно не менее чем двумя стеклянными электродами. Точность измерения оценивается нами в 0,1 pH. Растворы исходного рецепта, как метоловый, так и парааминофеноловый, имели pH $= 10{,}3 \pm 0{,}1$. В изученном интервале температур этот pH, в пределах допустимой погрешности, оставался постоянным, что, впрочем, неудивительно, если принять во внимание то обстоятельство, что pH буферных растворов при различных температурах также меняется незначительно, как показали, например, измерения Вальбума [14]. Расчетные значения pH и соответствующих им E_n для различных температур, при которых производились наши опыты, даны в табл. 1.

Значения pH рабочих растворов отличались от расчетных не более чем на 0,2 pH.

В качестве светочувствительного материала служила ортохроматическая рентгенпленка. Экспонирование ее производилось в сенситометре ГОИ за фильтром дневного света, приводящим цветовую температуру лампы к 5000° K. В 250 мл раствора в два приема проявлялось 6 кусков пленки размером 3×12 см². Первые три куска проявлялись в течение 2,4 и 8 мин., а следующие три — в течение 4, 8 и 16 мин.

Таблица 1

Проявители	Температура							
	25° С		20° С		15° С		10°С	
	pH	$E_п$	pH	$E_п$	pH	$E_п$	pH	$E_п$
1-я серия								
Парааминофеноловый исходного состава	10,3	130	10,3	143	10,3	156	10,3	168
Метоловый расчетного состава	9,5	130	9,4	143	9,2	156	9,1	163
2-я серия								
Метоловый исходного состава	10,3	89	10,3	95	10,3	101	10,3	106
Парааминофеноловый расчетного состава	11,2	89	11,4	95	11,7	101	11,8	106

Таким образом, для 4 и 8 мин. проявление повторялось дважды. Проявление производилось при помешивании резиновой кистью в термостате, температура которого поддерживалась с точностью до $\pm 0°2$ С. Проявители приготовлялись в растворах равных объемов A и B и сохранялись в хорошо закупоренной посуде. Перед проявлением растворы A и B сливались.

Раствор A содержал проявляющее вещество, сульфит и бромистый калий, а раствор B — соду и требуемые количества серной кислоты или едкого натра для создания необходимого значения pH проявителя.

Следует заметить, что в случаях, когда нужно было повысить pH до значений, больших 11,2, концентрация соды уменьшалась для понижения буферной емкости раствора. Вследствие этого концентрация соды в соответствующем растворе парааминофенолового проявителя при 20°С вместо 0,20 мол/л была 0,05 мол/л, а при 15° С и 10°С — 0,02 мол/л. Каждый опыт повторялся не менее двух раз. Плотности полученных сенситограмм измерялись на денситометре Капстаф-ГОИ.

Для того чтобы быть уверенным, что полученные результаты не являются следствием случайных свойств избранного фотографического материала или рецепта, мы поставили аналогичные опыты, пользуясь для проявления другим рецептом, принципиально отличным от вышеуказанного. Для этих опытов мы выбрали мелкозернистый проявитель А-12 следующего состава: метол 8 г, сульфит натрия кристаллический 250 г, сода безводная 4,92 г, бромистый калий 2,5 г, вода до 1 л. Применявшиеся вещества подвергались анализу и при сопоставлении раствора принималось во внимание аналитически определенное содержание вещества.

При замене метола парааминофенолом молярная концентрация последнего сохранялась равной концентрации метола, что составляло 7,4 г парааминофенола в 1 л раствора. Чтобы сделать $E_п$ парааминофенола равным $E_п$ метола, pH парааминофенолового раствора соответственно изменялся до pH =9,5. pH исходного (метолового) раствора А-12 равнялся 8,9. Светочувствительным материалом служила фототехническая пленка Агфа В.

Мы ограничились только опытами при t =25° С, так как при замене метола парааминофенолом при температуре более низкой невозможно достигнуть полного растворения последнего.

Результаты опытов

Результаты опытов выражались построением характеристических кривых, т. е. кривых зависимости оптической плотности от логарифма количества освещения. Фотографическая чувствительность выражалась в единицах ГОСТ. Полученные результаты представлены в табл. 2, 3 и 4.

Степень совпадения фотографических результатов, полученных в параллельных опытах при различных температурах для основного рецепта проявителя, иллюстрируется рис. 2, 3, 4 и 5, а для проявителя А-12 рис. 6.

Из таблиц и рисунков видно, что расхождение между параллельными опытами в большинстве случаев лежат в пределах воспроизводимости денситометрических измерений. Несколько меньшие плотности почернения, полученные с парааминофенолом в рецепте, А-12, могут быть объяснены некоторой неполнотой растворения парааминофенола в присутствии большой концентрации сульфита, входящего в А-12.

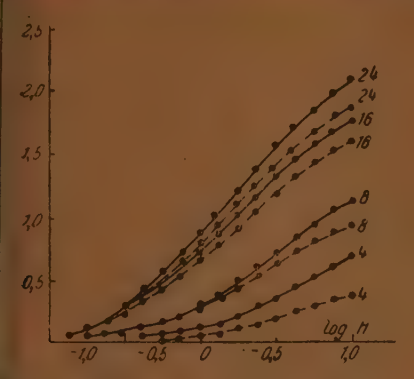


Рис. 2. Первая серия опытов $t=10°$ С. ——— Проявитель парааминофеноловый исходного состава pH =10,4. ———— Проявитель метоловый расчетного состава pH =9,1.

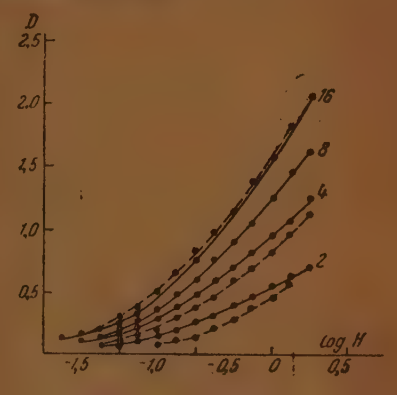


Рис. 3. Первая серия опытов $t=20°$C ——— Проявитель парааминофеноловый исходного состава pH =10,3. ———— Проявитель метоловый расчетного состава pH =9,4.

Объяснение причин несколько худших совпадений действия сравниваемых проявителей, наблюдающихся при температуре 10°С, было дано

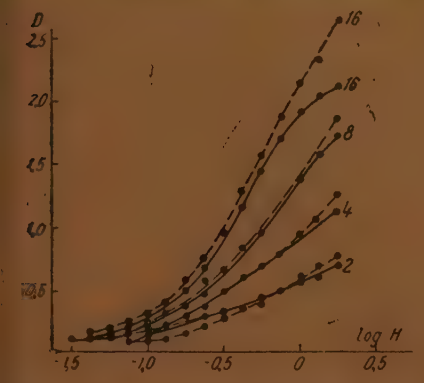


Рис. 4. Вторая серия опытов $t=15°$С. ——— Проявитель метоловый исходного состава pH = 10,3. ———— Проявитель парааминофеноловый расчетного состава pH =11,6.

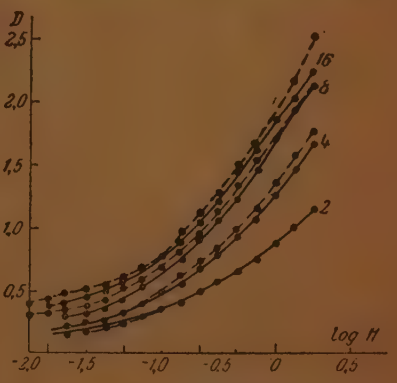


Рис. 5. Вторая серия опытов $t=25°$С. ——— Проявитель метоловый исходного состава pH =10,3. ———— Проявитель парааминофеноловый расчетного состава pH =11,3.

выше, на стр. 333. Чтобы выразить изменение скорости проявления с температурой, мы воспользовались, как это обычно принято при рассмотрении зависимости результатов проявления от температуры, графиком Стокса, т. е. представили кривые зависимости логарифма времени проявления от температуры для ряда значений γ (рис. 7). Из рис. 7 видно, что скорость проявления для парааминофенолового проявителя изменяется с температурой резче, чем для метолового проявителя. Для первого кривые имеют наклон 100—110 мм на 10°, а для второго —50—70 мм на 10°.

Таблица 2

Первая серия опытов

$t°$ C		10° C			15° C			20° C			25° C		
Время прояв.	Проявит.	D_0	γ	S	D_0	γ	S	D_0	γ	S	D_0	γ	S
2 мин.	*п*	—	—	—	0,08	0,25	0,4	0,14	0,48	2	0,14	0,68	4
	м'	—	—	—	0,08	0,25	0,4	0,14	0,48	2	0,15	0,68	4
4 мин.	*п*	0,06	0,48	0,5	0,12	0,60	2	0,16	0,83	5	0,17	1,10	7
	м'	0,05	0,26	0,2	0,12	0,60	2	0,16	0,74	4	0,16	1,12	7
8 мин.	*п*	0,08	0,67	1,2	0,14	0,92	4	0,18	1,26	7	0,23	1,38	7
	м'	0,07	0,54	1,2	0,18	0,90	4,5	0,20	1,35	7	0,26	1,42	7
16 мин.	*п*	0,10	0,91	4,5	0,16	1,12	5	0,30	1,50	7	0,30	1,73	9
	м'	0,08	0,85	4,0	0,22	1,12	7	0,28	1,50	7	0,32	1,76	8
24 мин.	*п*	0,10	1,09	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	м'	0,09	1,01	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

п — проявитель парааминофеноловый исходного состава.
м' — проявитель метоловый расчетного состава.

Таблица 3

Вторая серия опытов

$t°$ C		10° C			15° C			20° C			25° C		
Время прояв.	Проявит.	D_0	γ	S	D_0	γ	S	D_0	γ	S	D_0	γ	S
2 мин.	*м*	—	—	—	0,14	0,45	3	0,17	0,68	4	0,16	0,71	9
	п'	—	—	—	0,13	0,45	3	0,16	0,68	5	0,16	0,71	9
4 мин.	*м*	0,08	0,58	1,8	0,15	0,65	6	0,19	1,09	8	0,18	1,17	14
	п'	0,08	0,59	1,8	0,15	0,70	7	0,18	1,11	9	0,22	1,21	12
8 мин.	*м*	0,10	0,80	3	0,21	1,01	8	0,21	1,24	12	0,31	1,37	14
	п'	0,10	0,90	4	0,18	1,10	10	0,20	1,29	1[illegible]	0,32	1,37	16
16 мин.	*м*	0,12	1,29	5	0,28	1,30	11	0,26	1,29	16	0,39	1,41	18
	п'	0,12	1,35	6	0,32	1,42	12	0,25	1,36	14	0,42	1,41	18
24 мин.	*м*	0,14	1,42	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	п'	0,14	1,42	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—

м — проявитель метоловый исходного состава.
п' — проявитель парааминофеноловый расчетного состава.

Таблица 4

Время проявл.	2 мин.		4 мин.		8 мин.		12 мин.		16 мин.		24 мин.	
Проявитель	*м*	*п*	*м*	*п*	*м*	*п*	*м*	*п*	*м*	*п*	*м*	*п*
D_0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,02	0,07	0,06	0,15	0,17
γ	0,50	0,45	1,13	1,04	1,85	1,72	2,13	2,00	2,13	2,10	2,21	2,10
S	2	1,5	5	4	6	5,5	8	6,5	8	6	8	6

м — проявитель А-12 с метолом.
п — проявитель состава А-12 с заменой метола парааминофенолом.

С другой стороны, мы представили на рис. 8 влияние температуры на E_n для парааминофенола и метола, где видно, что для их наклонов наблюдаются аналогичные соотношения. Таким образом, сопоставление обоих

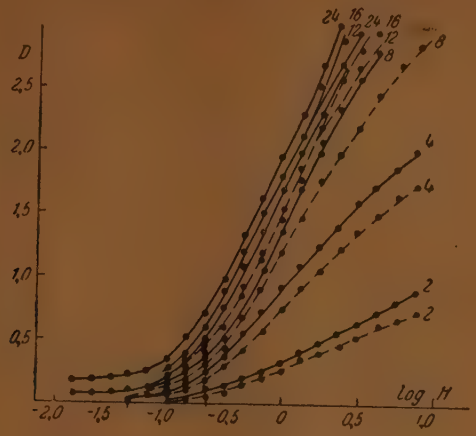


Рис. 6. $t=25°C$. ———— Проявитель 12. ————Проявитель состава А-12 с заменой метола парааминофенолом.

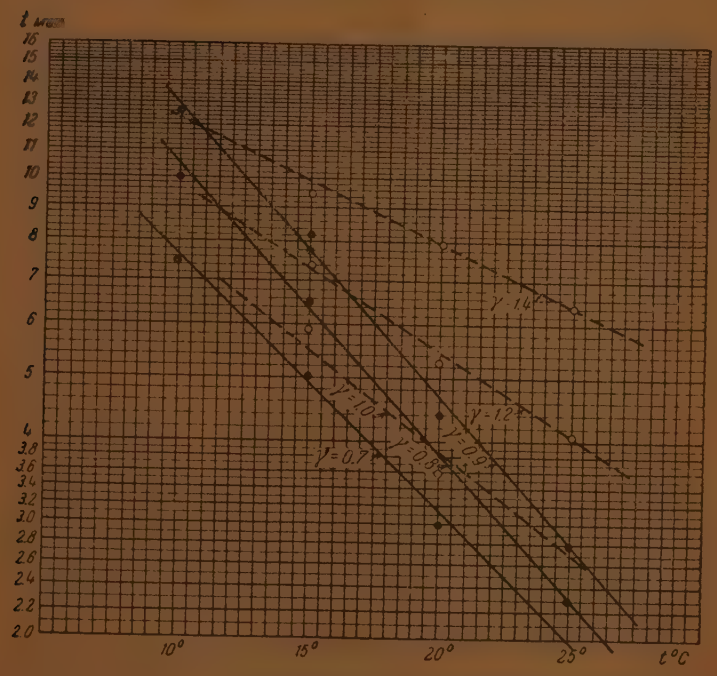


Рис. 7. ●———— Проявитель парааминофеноловый исходного состава. ○- - - - - Проявитель метоловый исходного состава.

рисунков также указывает на наличие в наших условиях опытов пропорциональности между $\overline{Ox}$-$\overline{Red}$-потенциалом и скоростью реакции проявления.

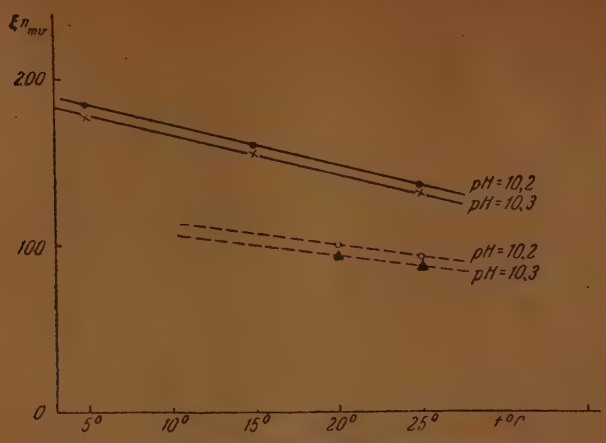


Рис. 8. ——— сплошная черта — парааминофенол
– – – штриховая черта — метол

Выводы

1. Получены результаты, которые показывают, что для реакции фотографического проявления парааминофенолом и метилпарааминофенолом имеет место пропорциональная зависимость между Ox-Red-потенциалом проявляющего вещества и скоростью проявления.

2. При равных значениях Ox-Red-потенциалов каждого из этих двух веществ скорости проявления оказываются также равными.

3. При соблюдении условий 2 это равенство скоростей проявления сохраняется также и при изменении температуры в интервале от 10 до 25°C.

4. Знание зависимости Ox-Red-потенциалов парааминофенола и метил-парааминофенола от pH и температуры дает возможность производить при различных температурах замену одного вещества другим, сохраняя независимо от рецепта, неизмененным действие проявляющего раствора.

Выражаю глубокую признательность руководителю лаборатории проф. Г. П. Фаерману за инициативу постановки этой работы и за ряд ценных указаний при ее выполнении.

Государственный Ордена Ленина
оптический институт
Ленинград

Поступила
4. V. 194

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Фаерман и С. И. Чербов, Фотохимическая промышл., 2, № 3, 30, 1934.
2. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина, Журн. физ. хим., 3, 390, 1932.
3. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина, Журн. физ. хим., 5, 456, 1934.
4. А. И. Кан-Коган, Фотохимическая промышленность, 2, № 3, 35, 1934.
5. J. de-Langhe, Physica, 3, 398, 1936.
6. W. Reinders, J. Phys. Chem., 38, 783, 1934.
7. W. Reinders u. M. Beukers, Ber. 8. Int. Kongr. Phot., 1932.
8. W. Reinders a. M. Beukers, Trans. Farad. Soc., 34, 912, 1938.
9. Н. Н. Шишкина, Журн. физ. хим., 10, 848, 1937.
10. O. Dimroth, Angew. Chem., 46, 571, 1933.
11. С. Г. Богданов, Журн. физ. хим., 5, 1445, 1934.
12. С. Г. Богданов, Журн. физ. хим., 7, 733, 1936.
13. A. E. Cameron, J. Phys. Chem., 42, 1217, 1938.
14. Walbum, Compte rend. des séances de la Soc. de biol., 83, № 16, 707, 1920.
15. R. M. Evans a. W. T. Hanson, J. Phys. Chem., 41, 509, 1937.

О НЕКОТОРЫХ ИНВАРИАНТНЫХ КОЛИЧЕСТВАХ В ТЕОРИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

А. С. Предводителев

1. Теории жидкостей посвящено огромное число работ. Советская литература недавно (1946 г.) пополнилась обширной монографией Я. И. Френкеля. Эта монография может служить яркой характеристикой наиболее распространенного направления в учении о жидком состоянии вещества. Суть этого направления заключается в следующем: подбирается наиболее подходящая геометрическая модель твердого и модель газообразного тела. Затем эта модель подвергается обработке с помощью методов статистической физики в целях разыскания той или иной функциональной зависимости между какими-либо параметрами, характеризующими вещество. Ввиду трудности полного решения почти всех ставящихся вопросов о ходу вычислений делаются разнообразные ограничительные предположения. В результате нередко получаются соотношения, довольно точно описывающие результаты наблюдений. В этом отношении книга Я. И. Френкеля богата содержанием. Однако разнообразие вынужденных ограничительных предположений создает некоторую неудовлетворенность, разрушает цельность и последовательность теории. Но, повидимому, это неизбежный этап развития теории жидкостей.

2. С нашей точки зрения для того чтобы наиболее успешно двигаться вперед в познании свойств жидкого состояния вещества, не следует придерживаться только одного выше очерченного научного направления. Существует еще один путь, позволяющий получать зависимости особого рода. Эти зависимости представляют некоторое число параметров, характеризующих данное жидкое вещество, скомбинированное в группы в такой форме, которая изменяется с течением главных переменных P (давление) и T (температура) количественно одинаково, независимо от природы вещества. Такие зависимости мы назовем инвариантными количествами.

Установление методов разыскания инвариантных количеств должно стать содержанием второго направления в учении о жидком состоянии вещества. Но возникает вопрос: возможно ли установить такие методы? Нам кажется, на это можно дать утвердительный ответ. Метод механического подобия, впервые примененный в области молекулярной физики Камерлинг-Оннесом, и метод адиабатических инариантов, указанный впервые В. Томсоном и Тэтом, а впоследствии Эренфестом, эти два метода при надлежащем их использовании могут сильно продвинуть вперед наши познания о строении жидкостей.

Проблема строения жидкости настолько сложна, что только широкой постановкой, двигаясь по всем направлениям, можно построить логически стройное учение о жидком состоянии вещества.

Настоящая работа примыкает ко второму направлению; в ней делается попытка показать плодотворность использования в некоторых случаях метода адиабатических инвариантов и механического подобия.

1. Об основном законе температуропроводности

1. В настоящее время более или менее установился взгляд на тепло вое движение среды, находящейся в жидком состоянии. Это движение с одной стороны, носит черты теплового движения газов, с другой — теп лового движения твердого тела. Сосуществование указанных двух видо движения может быть осуществлено, когда на беспорядочное движени молекул накладываются флуктуативные колебания всего ансамбля. Эт значит, что средние скорости хаотического движения подвержены изме нениям колебательного характера во времени и при переходе от точк к точке пространства. Если среднюю кинетическую энергию хаотическог движения молекул оценивать, согласно постулату Больцмана, величиной пропорциональной температуре, то флуктуативное состояние жидко среды должно вызвать температурную «толчею».

Среднее значение температуры, взятое по времени и пространству будет отвечать термодинамической температуре.

2. Обозначим местное уклонение температуры от среднего ее значени через ξ, т. е. положим $\xi = T - T_0$. Допустим далее, что вероятность эти уклонений оценивается функцией распределения, удовлетворяющей ура нению Фоккера—Планка—Эйнштейна. Это уравнение мы запишем в сле дующей форме:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum \frac{\partial}{\partial x_l} f \frac{\partial V}{\partial x_l} = B\Delta_2 f. \qquad (1$$

Здесь через V обозначен потенциал скоростей молекул, который такж должен быть функцией переменной ξ.

Преобразуем уравнение (1) к следующему виду:

$$\frac{\partial f}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \left(B \frac{\partial f}{\partial \xi} - f \frac{\partial V}{\partial \xi}\right) \Delta_2 T + \left(B \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} - \frac{\partial f}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial V}{\partial \xi} \cdot f \frac{\partial^2 V}{\partial \xi^2}\right) H_T^2. \qquad (2$$

Здесь через H_T^2 обозначен квадрат первого дифференциального параметр от функции T.

Если считать, что выравнивание температурной неоднородности иде согласно закону Фурье, то уравнение (2) немедленно можно превратит в нелинейное уравнение теплопроводности. Действительно, для этог следует только соблюсти следующие тождества:

$$\left.\begin{aligned} B \frac{\partial f}{\partial \xi} - f \frac{\partial V}{\partial \xi} &= a^2 \frac{\partial f}{\partial \xi}, \\ B \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} - \frac{\partial V}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial V}{\partial \xi} - f \frac{\partial^2 V}{\partial \xi^2} &= a^2 \frac{\partial f}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \lg k}{\partial \xi}. \end{aligned}\right\} \qquad (3$$

3. Продифференцируем первое из уравнений (3) по ξ и вычтем его и второго, получим:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial \xi}\left(a^2 \frac{\partial f}{\partial \xi}\right) = a^2 \frac{\partial f}{\partial \xi}; \quad a^2 \frac{\partial f}{\partial \xi} = Ak; \\ &\frac{\partial f}{\partial \xi} = A \cdot C; \quad f = A \int_0^{\xi} C d\xi. \end{aligned}\right\} \qquad (3a$$

Здесь через C обозначена теплоемкость единицы объема среды.

Если флуктуации температуры малы, то для функции f допустим написать соотношение вида:

$$f = AC\xi = AC(T - T_0). \qquad (4$$

Подставим соотношение (4) в первое из уравнений (3), будем иметь:

$$K = BC - \frac{\partial V}{\partial \xi} C (T - T_0). \tag{5}$$

Уравнение (5) мы назовем основным законом температуропроводности. Его можно привести к некоторому иному, более прозрачному виду.

4. Отнесем формулу (5) к значению температуры T в точке, лежащей от узла на расстоянии полуволны флуктуативных колебаний температуры. Обозначим длину этой волны через L. Если, далее, считать, что скорость хаотических движений молекул всегда направлена против местного возрастания температуры, а это для статистического равновесия системы необходимо, то уравнение (5) можно переписать с достаточным приближением так:

$$K = BC + \frac{\Delta V}{L} LC = BC + W_L CL. \tag{6}$$

Здесь через W_L обозначена средняя скорость хаотического движения молекул, которая, согласно нашему определению, равна: $\frac{\Delta V}{L} = W_L$.

Теплоемкость единицы объема равна теплоемкости единицы массы, умноженной на плотность среды, поэтому равенство (6) можно переписать еще так:

$$a^2 = \frac{k}{C_{p\rho}} = B + W_L L. \tag{6a}$$

2. Об адиабатических инвариантах и критериях механического подобия

1. Вообразим себе газ, заключенный в цилиндрический объем v. Пусть внутрь этого объема с бесконечно малой скоростью, равной g, вдвигается поршень. Постараемся определить, какие величины, характерные для теплового состояния газа, остаются при этом процессе неизмененными. С этой целью установим предварительно несколько положений, необходимых для расчетов.

а) В механике при изложении теории удара материальной точки о движущуюся преграду доказывается следующее важное для наших расчетов соотношение:

$$W_1 - W = 2g \cos \theta. \tag{7}$$

Здесь через W и W_1 обозначены соответственно скорости материальной точки до удара и после удара о движущуюся преграду; через θ обозначен угол, который составляет скорость соударяющейся материальной точки с нормалью к поверхности движущейся преграды. Из соотношения (7) следует:

$$dW_1 = dW. \tag{7a}$$

б) Число молекул n в единице объема, скорость которых равна W, очевидно, будет некоторой функцией от этой величины, т. е. должно быть

$$n = f(W).$$

Пользуясь теоремой Тэйлора, можно установить такое равенство:

$$n_1 = n + (W_1 - W) \frac{\partial n}{\partial W} = n - 2g \cos \theta \frac{\partial n}{\partial W}. \tag{8}$$

в) Число молекул в единице объема, скорость которых заключен в промежутке $(W, W+dW)$, а направление скорости составляет с нор малью поршня угол θ, как известно, будет равно:

$$\frac{1}{2} n \cdot dW \cdot \sin \theta d\theta. \tag{9}$$

г) Число молекул, обладающих скоростью W и уходящих за время d из промежутка $(W, W+dW)$ при соударении с движущимся поршнем будет равно выражению:

$$\frac{1}{2} nWdtdW \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta. \tag{10}$$

д) Число молекул, обладающих скоростью W_1 и приходящих за время dt в промежуток $(W, W+dW)$ при соударении с поршнем, будет равно выражению:

$$\frac{1}{2} dt \int_0^{\frac{\pi}{2}} n_1 W_1 dW_1 \sin \theta \cos \theta d\theta, \tag{11}$$

причем здесь n_1 и W_1 удовлетворяют условиям (7) и (8).

После всего сказанного нетрудно вычислить полный избыток числа приходящих молекул над числом уходящих молекул из промежутка $(W, W+dW)$. Подставим в выражении (11) значения n_1 и W_1 из условий (7) и (8); вычтем из него выражение (10) и, ограничиваясь членами с первыми степенями по отношению q, получим:

$$-dt \cdot dW \cdot g \left(W \frac{\partial n}{\partial W} + n \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\frac{1}{3} dt \cdot dW \left(n + W \frac{\partial n}{\partial W} \right).$$

Если считать сечение поршня за единицу, то $-gdt = dv$; поэтому будем иметь:

$$\frac{1}{3} dW \cdot dv \left(n + W \frac{\partial n}{\partial W} \right) = (vdn + ndv) dW.$$

Отсюда получим:

$$V \frac{\partial n}{\partial V} - \frac{1}{3} W \frac{\partial n}{\partial W} + \frac{2}{3} n = 0. \tag{12}$$

Однородное уравнение, соответствующее уравнению (12), будет выглядеть так:

$$V \frac{\partial \varphi}{\partial V} - \frac{1}{3} W \frac{\partial \varphi}{\partial W} - \frac{2}{3} n \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0. \tag{12a}$$

Эквивалентная система обыкновенных дифференциальных уравнений, которой можно заменить указанное однородное уравнение в частных производных, будет иметь вид:

$$\frac{dV}{V} = -3 \frac{dW}{W} = -\frac{3}{2} \frac{dn}{n}. \tag{12b}$$

Отсюда имеем:

$$V \cdot W^3 = \text{const}; \quad \frac{n}{W^2} = \text{const}. \tag{13}$$

Это и есть основные адиабатические инварианты, на которые, насколько

нам известно, впервые указал Ю. А. Крутков в своей работе: «Адиабатические инварианты и их применение в теоретической физике» (1921). Адиабатические инварианты (13) будем относить к молекулярному объему газа.

2. Тепловое состояние жидкости, как было сказано, характеризуется, помимо хаотического движения молекул, еще «температурной толчеей». Эта толчея вполне эквивалентна беспорядочным упругим колебаниям среды. Для упругих колебаний при адиабатическом воздействии на них, как показал Рэлей, остается неизменной величина, составленная из произведения ребра куба на частоту колебаний. То же условие было найдено Планком для черного теплового излучения, которое в случае адиабатического воздействия ведет себя так же, как и упругие колебания.

Итак, адиабатический инвариант упругих колебаний жидкой среды будет иметь вид:

$$V\nu^3 = \text{const}. \tag{14}$$

3. В 1887 г. Камерлинг Оннес доказал одну теорему, весьма существенную для молекулярной физики. Он исходил из идеи, что для правильного количественного описания явлений важно правильно выбрать первичные единицы измерения. Обычно за таковые мы выбираем грамм, сантиметр, секунду. Однако это совсем не обязательно. Напротив, единообразное употребление этих единиц может привести к метафизическим толкованиям некоторых величин, которые по сути дела появляются лишь из-за единиц измерения, не находящихся в должном соответствии с наблюдаемыми явлениями. С выбором первичных единиц в физике и химии дело обстоит так же, как с выбором координатной системы в математике. Например, было бы странно для математика, если бы какая-либо краевая задача, относящаяся к телу со сферической симметрией, решалась в декартовой системе координат, а не в сферической. Выбор естественных первичных единиц весьма важен, но не всегда является легким.

Для изучения свойств среды, не зависящих от индивидуальных особенностей ее, выбор естественных единиц измерения необходим. Камерлинг Оннес предлагает в качестве таковых принять величины, пропорциональные молекулярному весу, расстоянию молекул среды, находящихся в подобных положениях, и времени, в течение которого они приходят в это положение.

Будем рассматривать вместе с Камерлинг Оннесом различные материальные среды состоящими из однородных, вполне упругих молекул, взаимодействие между которыми определяется одинаковой функцией. Абсолютная температура среды пусть будет пропорциональна средней живой силе перемещающихся молекул. В этом случае температура будет иметь измерение, равное ML^2Z^{-2}; давление, которое должно оцениваться как потенциальная энергия единицы объема, будет иметь измерение, равное $ML^{-1}Z^{-2}$.

В соответственных состояниях два подобные вещества при выборе указанных первичных единиц будут иметь отношение каких-либо физических величин, независимое от индивидуальных особенностей этих веществ.

Рассмотрим вязкость вещества. За единицу вязкости вещества мы примем изменение количества движения, отнесенное к единице поверхности при градиенте скорости, равном единице. Данное определение приводит к следующей пропорции:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{M_1 L_1^{-1} Z_1^1}{M_2 L_2^{-1} Z_2^{-1}}.$$

В качестве соответственных состояний двух веществ мы возьмем критическое состояние. В этом состоянии легко выполнимы условия Камерлинг Оннеса для выбора первичных единиц измерения. Приведенная выше пропорция в этом случае превратится в инвариант.

Итак, имеем:

$$\left(\frac{\eta}{ML^{-1}Z^{-1}}\right)_k = \text{const} = I_0. \tag{15}$$

Но справедливы тождества:

$$\left(\frac{P_k}{T_k}\right)^{\frac{1}{3}} = L^{-1}; \quad \frac{P_k^{\frac{1}{3}} T_k^{\frac{1}{6}}}{M^{\frac{1}{2}}} = Z^{-1},$$

Поэтому должен иметь место инвариант:

$$\frac{\eta_k}{M^{\frac{1}{2}} P_k^{\frac{2}{3}} T_k^{-\frac{1}{6}}} = I_0 \tag{15a}$$

Инвариантное количество I_0 мы будем называть в дальнейшем инвариантом Камерлинг Оннеса. Этот инвариант вместе с инвариантными количествами (13) и (14) позволит нам установить два важных закона относительно теплопроводности жидкостей.

3. О двух законах, относящихся к теплопроводности жидкостей

1. Согласно высказанной выше концепции тепловое движение в жидкости одновременно носит в себе черты теплового движения в газах и черты теплового движения в твердых телах. Следовательно, для жидкости должны быть одновременно справедливы оба адиабатических инварианта, выраженные соотношениями (13) и (14). Кроме того, мы обязаны считать состояние акустического фронта для жидкости стационарным, т. е. положить скорость распространения его равным нулю, а это в свою очередь значит, что скорость перемещения этого фронта равна скорости движения молекул. Действительно, если через $f(x_1, x_2, x_3, t)=0$ обозначить поверхность акустического фронта, то скорость распространения его, согласно принятому определению, выразится равенством:

$$-\mathfrak{B} = \frac{1}{H}\frac{df}{dt} = \frac{1}{H}\frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{W}, \vec{n}).$$

Здесь через H обозначен первый дифференциальный параметр, взятый от поверхности f, и $\vec{n}$ единичный вектор, направленный по нормали к той же поверхности. Для стационарного фронта, как мы сказали выше, $\mathfrak{B}=0$, поэтому имеем:

$$(\vec{W}, \vec{n}) = -\frac{1}{H}\cdot\frac{\partial f}{\partial t}.$$

Правая часть полученного равенства, согласно опять-таки принятому определению, равна скорости перемещения фронта; если обозначить эту скорость через g, то будем иметь:

$$W_n = g. \tag{16}$$

Направление фронта случайно в той же степени, что и направление движения молекулы, поэтому вообще вместо равенства (16) можно написать

$$W = g. \tag{16a}$$

2. Разделим адиабатический инвариант (13) на адиабатический инвариант (14); будем иметь:

$$\frac{W}{\nu} = \left(\frac{I_W}{I_\nu}\right)^{\frac{1}{3}} = \text{const}. \tag{17}$$

Здесь через J_W обозначено численное значение адиабатического инварианта (13); через J_ν—численное значение адиабатического инварианта (14).

Равенство (6а), согласно формуле (17), можно переписать так:

$$\frac{a^2}{\nu}=\frac{B}{\nu}+\frac{W_L L}{\nu}=\frac{B}{\nu}+\frac{W_L^2}{\nu^2}=\frac{B}{\nu}+\left(\frac{I_W}{I_\nu}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Но из равенства (14) следует:

$$\nu=\left(\frac{I_\nu}{V}\right)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{I_\nu \rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Поэтому имеем:

$$a^2\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}=B\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}+\frac{I_W^{\frac{2}{3}}}{I_\nu^{\frac{1}{2}}}. \qquad (18)$$

Полученная формула (18) показывает, что количество $a^2 l$ есть линейная функция среднего расстояния между молекулами. При малом значении величины B можно сформулировать следующий приближенный закон: произведение температуропроводности на корень кубичный из молекулярного объема есть величина, не зависящая от природы вещества; она зависит лишь от его состояния. Этот закон впервые был высказан Вебером.

В какой степени этот закон оправдывается на опыте, можно видеть из табл. 1, заимствованной из работы Вебера, помещенной в Repet. der Physik за 1886 г. Данные этой таблицы пополнены в соответствии с новейшими исследованиями. К большому сожалению, до настоящего времени наука не располагает достаточным материалом по физическим величинам, вышедшим из рук одного исследователя, с помощью которых можно было бы установить точность найденного закона. Ничем не оправданная привычка экспериментаторов исследовать свойства вещества по одному какому-либо параметру или зависимости его от переменных, определяющих состояние веществ, сильно вредит развитию науки.

3. В 1913 г. А. И. Бачинский нашел для вязкости следующий закон:

$$\eta=\frac{C}{V-b}.$$

Здесь величина b обозначает поправку на удельный объем; она весьма близка к той величине, которую определяют по Ван-дер-Ваальсу на основании критических данных; именно, по А. И. Бачинскому $\frac{b}{V_k}=0{,}307$; по Ван-дер-Ваальсу $\frac{b}{V_k}=0{,}333$. Величина C мало зависит от температуры, но зависит от природы вещества.

Формулу А. И. Бачинского можно привести к другому, более интересному виду, если воспользоваться соотношением (15а).

Будем считать, что она остается справедливой вплоть до критической области; тогда соотношение (15а) можно представить в следующем виде:

$$\frac{C_k}{(V_k-b)\,P_k^{\frac{2}{3}}\,T_k^{-\frac{1}{6}}\,M^{\frac{1}{2}}}=I_0.$$

Но имеют место равенства:

$$P_k=\frac{a}{27b^2};\quad T_k=\frac{8a}{27bR};\quad V_k=3b.$$

Поэтому будем иметь:

$$C_k=\sqrt{\frac{2}{27}}\,I_0 R^{\frac{1}{6}}\,\frac{a^{\frac{1}{2}}M^{\frac{1}{3}}}{b^{\frac{1}{6}}}. \qquad (19)$$

Таблица 1

Название вещества	Их формула	ρ	l	c_p	$c_p\,\rho$	$\frac{k}{\times 10^{+6}}$	$\frac{a^2 l}{\times 10}$
Вода	H_2O	1,000	2,62	1,000	1,0000	1 360	358
Анилин	C_6H_7N	1,020	4,50	0,492	0,502	410	356
Глицерин	$C_3H_8O_3$	1,251	4,19	0.610	0,763	670	368
Эфир	$C_4H_{10}O$	0,725	4,68	0,525	0,381	303	371
Алкоголь:							
Метиловый	CH_4O	0,804	3,71	0,605	0,486	495	350
Этиловый	C_2H_6O	0,798	3,86	0,584	0,468	422	350
Пропиловый	C_3H_8O	0,803	4,21	0,558	0,468	373	352
Бутиловый	$C_4H_{10}O$	0,806	4,51	0,561	0,452	340	340
Амиловый	$C_5H_{12}O$	0,824	4,74	0,546	0,450	328	347
Муравьиная кислота	CH_2O_2	1,220	3,35	0,511	0,623	648	348
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	1,061	3,84	0,496	0,526	452	345
Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	1,001	4,20	0,473	0,473	540	347
Масляная кислота	$C_4H_8O_2$	0,969	4,49	0,472	0,457	360	354
Изобутиловая кислота	$C_4H_8O_2$	0,958	4,51	0,460	0,441	340	349
Валерьяновая кислота	$C_5H_{10}O_2$	0,948	4,76	0,470	0,445	326	348
Изовалерьяновая кислота	$C_5H_{10}O_2$	0,940	4,77	0,454	0,427	312	348
Изокапроновая кислота	$C_6H_{12}O_2$	0,935	4,98	0,455	0,425	298	350
Метилацетат	$C_3H_6O_2$	0,942	4,28	0,498	0,469	385	352
Этилформиат	$C_3H_6O_2$	0,934	4,92	0,497	0,464	378	350
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	0,914	4,58	0,479	0,438	349	363
Пропилформиат	$C_4H_8O_2$	0,877	4,63	0,526	0,466	356	354
Пропилацетат	$C_5H_{10}O_2$	0,899	4,[illegible]4	0,475	0,427	327	370
Метилбутират	$C_5H_{10}O_2$	0,914	4,81	0,480	0,439	335	367
Этилбутират	$C_6H_{12}O_2$	0,894	5,06	0,477	0,426	318	377
Метилвалерат	$C_6H_{12}O_2$	0,897	5,06	0,482	0,432	315	367
Этилвалерат	$C_7H_{14}O_2$	0,880	5,29	0,500	0,430	306	367
Амилацетат	$C_7H_{14}O_2$	0,877	5,29	0,496	0,435	302	367
Хлорбензол	C_6H_5Cl	1,117	4,65	0,339	0,379	302	370
Хлороформ	$CHCl_3$	1,511	4,28	0,227	0,343	286	360
Хлоруглерод	CCl_4	1,612	4,57	0,202	0,325	250	353
Изобутилхлорид	C_4H_9Cl	0,884	4,71	0,431	0,381	278	349
Пропилхлорид	C_3H_7Cl	0,902	4,43	0,395	0,356	284	355
Амилхлорид	$C_5H_{11}Cl$	0,876	4,95	0,445	0,390	283	360
Бромбензол	C_6H_5Br	1,504	4,70	0,239	0,359	265 309	37[illegible]
Этилбромид	C_2H_5Br	1,453	4,22	0,210	0,305	247 275	36[illegible]
Пропилбромид	C_3H_7Br	1,336	4,49	0,258	0,344	257 300	36[illegible]
Изобутилбромид	C_4H_9Br	1,221	4,82	0,323	0,394	278 320	36[illegible]
Амилбромид	$C_5H_{11}Br$	1,218	4,99	0,286	0,348	237 283	37[illegible]
Этилиодид	C_2H_5J	1,931	4,32	0,158	0,305	252	35[illegible]
Пропилиодид	C_3H_7J	1,760	4,59	0,182	0,320	266 220	34[illegible]
Изобутилиодид	C_4H_9J	1,622	4,84	0,201	0,326	254 209	34[illegible]
Амилиодид	$C_5H_{11}J$	1,489	5,06	0,222	0,330	225	34[illegible]
Бензол	C_6H_6	0,887	4,44	0,438	0,390	333 280	34[illegible]
Цимол	$C_{10}H_{14}$	0,871	5,36	0,437	0,381	272	38[illegible]
Толуол	C_7H_8	0,871	4,72	0,430	0,374	307	38[illegible]
Сероуглерод	CS_2	1,276	3,90	0,239	0,305	267	34[illegible]
Скипидар	$C_{10}H_{16}$	0,870	5,39	0,430	0,374	260	37[illegible]
Ацетон	C_3H_6O	0,820	4,14	0,520	0,426	382	37[illegible]

другой стороны, скорость перемещения акустического фронта при кри-
ческом состоянии, согласно формуле

$$g^2 = \frac{\partial P}{\partial \rho},$$

удет иметь следующий вид:

$$g_k = \left(\frac{\gamma}{6}\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Среднее расстояние между молекулами будет иметь вид:

$$l_k = (2Mb)^{\frac{1}{3}}.$$

Отсюда будем иметь:

$$g_k C_k = \sqrt{\frac{\gamma}{6}} \cdot \frac{1}{3^{\frac{1}{3}}} \frac{a^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{3}}}{b^{\frac{1}{6}}}.$$

Вводя это соотношение в формулу (19), получим:

$$C_k = \frac{L}{3^{\frac{4}{3}}} I_0 R^{\frac{1}{6}} \frac{g_k l_k}{\sqrt{\gamma}} = C_{0k} \frac{g_k l_k}{\sqrt{\gamma}}. \tag{19a}$$

Так как согласно формуле (13) величина gl есть адиабатический инва-
иант, то, очевидно, будет инвариантным количеством в критической об-
асти и произведение вида:

$$\sqrt{\gamma}\, C_k.$$

Для состояний вещества вне критической области формула (19а) долж-
а быть переписана так:

$$C = C_0 \frac{gl}{\sqrt{\gamma}}.$$

еперь произведение $C\sqrt{\gamma}$, вообще говоря, не будет инвариантом, и закон
. И. Бачинского примет вид:

$$\eta = \frac{C_0}{\sqrt{\gamma}} \cdot \frac{gl}{V-b}. \tag{20}$$

4. Опустим в формуле (16а) количество B и разделим полученное вы-
ажение на равенство (20); в результате будем иметь:

$$K = \frac{\sqrt{\gamma}}{C_0} \frac{L}{l} C_p \eta \left(1 - \frac{b}{V}\right). \tag{21}$$

Формула (21) была получена нами еще в 1934 г. с помощью другого ме-
ода расчета. Для пятнадцати жидкостей, для которых оказалось возмож-
ым найти в таблицах нужные экспериментальные величины, приведен-
ая формула (21) находится в хорошем согласии с опытом; причем эти
жидкости разбились на две группы; для одной группы величина $\frac{\gamma\sqrt{\gamma}}{C_0}\frac{L}{l}$
казалась равной 2,3: для другой группы она получила значение, равное
,8. Будем обозначать эту величину через ε и введем ее в закон А. И. Ба-
инского. В результате получим:

$$\eta = \frac{\gamma}{\varepsilon} \frac{gL}{(V-b)}. \tag{22}$$

Мы видим, что формула для вязкости жидких тел по форме имеет со вершенно идентичный вид с формулой, которую выводят для вязкост газов в кинетической теории материи. Разница состоит только в том, чт теперь, во-первых, величина L приобретает другой физический смысл и, во-вторых, делается поправка на удельный объем.

Легко также усмотреть из полученного соотношения, что константа А. И. Бачинского пропорциональна температуропроводности; именно

$$C = \frac{a^2 \gamma}{\varepsilon}. \qquad (22a)$$

В табл. 2 приведены данные, соответствующие формуле (22a).

Таблица 2

Название тел	Их формула	ρ	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	C_p	$k \times 10^6$	$C \times 10^6$	ε
Бензол	C_6H_6	0,887	1,51	0,438	333	581	2,2
Толуол	C_7H_8	0,871	1,48	0,430	307	570	2,1
Сероуглерод	CS_2	1,276	1,46	0,520	267	471	2,3
Ацетон	C_3H_6O	0,820	1,46	0,520	382	600	2,1
Хлороформ	$CHCl$	1,51	1,48	0,227	286	475	2,6
Бромэтил	C_2H_5Br	1,470	1,35	0,210	247	399	2,6
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	1,061	1,51	0,496	452	630	2,0
Пентан	C_5H_{12}	0,646	1,20	0,512	308	612	1,8
Гексан	C_6H_{14}	0,659	1,21	0,527	364	647	1,9
Гептан	C_7H_{16}	0,700	1,19	0,485	337	654	1,8
Октан	C_8H_{18}	0,720	1,15	0,505	375	665	1,7
Хлоруглерод	CCl_1	1,612	1,455	0,202	250	475	2,3
Эфир	$C_4H_{10}O$	0,725	1,33	0,525	304	571	1,8
Метаксилол	C_8H_{10}	0,862	1,21	0,401	343	562	2,1
Уксусный этил	$C_4H_8O_2$	0,914	1,25	0,479	348	568	1,7
Муравьиный этил	$C_3H_6O_2$	0,934	1,235	0,497	378	567	1,7
Уксусный метил	$C_3H_6O_2$	0,942	1,21	0,498	385	534	1,8

5. В табл. 2 значения $\frac{C_p}{C_v}$ взяты из книги E. Hiedemann «Ultraschal forschung»; они найдены из измерений скорости распространения ультра звука в жидкостях. Частично значения этой величины заимствованы и работы Tyrer; данные этой работы приведены в книге О. Д. Хвольсон «Теплоемкость». Если обратить внимание на последнюю колонну табл. 2 то можно констатировать, что количество ε стоит близко к 2,3 или к 1,8 Отклонения от этих значений лежат в пределах точности измерения теп лоемкости и теплопроводности.

Таким образом, на основании табл. 1 и 2 можно утверждать, что из ложенная в настоящей работе концепция не противоречит действитель ности. Однако для полного подтверждения найденных соотношений не обходима постановка новых систематических экспериментальных иссле дований. Такие исследования важны в двух отношениях: во-первых он дадут возможность установить, какова степень приближения к действитель ности найденных инвариантных количеств; и, во-вторых, анализ возмож ных уклонений позволит глубже проникнуть в физическую структур вещества, определяющую его жидкое состояние.

Московский государственный университет
Институт физики
Москва

Поступил
3. VI. 19

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ РТУТЬЮ И АМАЛЬГАМОЙ КАДМИЯ

М. Смирнов

Карпачев и Стромберг [1] для 12%-ной амальгамы таллия экспериментально подтвердили предположение А. Н. Фрумкина [2] о том, что существование разности потенциалов между максимумами электрокапиллярных кривых для ртути и амальгам таллия можно рассматривать как явление, аналогичное возникновению контактной разности потенциалов между двумя металлами в вакууме.

Представляет интерес расширить эти исследования по определению контактных разностей потенциалов на больший круг металлов, для которых известны точки нулевого заряда. С этой целью в настоящей работе нами была измерена контактная разность потенциалов между ртутью и 9,67 ат.%-ной амальгамой кадмия, для разности потенциалов электрокапиллярных максимумов которых Карпачевым и Кочергиным была найдена величина 0,25 V.

Измерения производились по методу, разработанному Чалтыкяном и Проскурниным [3]. Измерения сводились к снятию характеристик диода, причем в качестве анода сначала служила струйка ртути, а затем—струйка амальгамы.

Прибор, устройство которого изображено на рис. 1, изготовлялся из молибденового стекла и принципиально не отличался от прибора, примененного Чалтыкяном и Проскурниным.

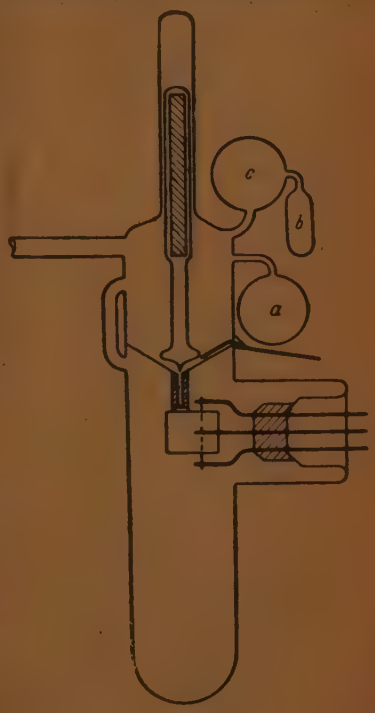


Рис. 1

Многократно перегнанная в вакууме ртуть помещалась в баллон *a*, соединенный узкой трубкой с основным прибором. В сосуд *b* помещался дважды перегнанный в вакууме химически чистый кадмий (Кальбаум). Сосуд *b* соединялся с шариком *C*, который в свою очередь соединялся посредством узкой трубки с основным прибором. Металлы брались в таких количествах, чтобы после их смешения получалась амальгама с содержанием кадмия 9,67 ат.% (Hg — 300 г и Cd — 21 г). Прибор откачивался до глубокого вакуума, после чего ртуть перегонялась в основной прибор и баллон *a* запаивался. Затем перегонялся кадмий из сосуда *b* в шарик и сосуд *b* также запаивался.

Тренировка электродов производилась до постоянства эмиссии катода. Нить накала питалась от аккумуляторной батареи большой емкости.

После тренировки прибор отпаивался от вакуумной установки.

Измерения производились при температуре 80°С, поэтому прибор в время опыта помещался в специально сконструированную печь. Опы заключался в измерении эмиссионного тока при различных приложен ных в диоду напряжениях. При этом на добавочный анод (представляв ший собой молибденовый цилиндр) задавался постоянный положитель ный потенциал (3 V). Во всех измерениях сила эмиссионного тока, теку щего в цепи этого электрода, оставалась неизменной, что говорило за по стоянство эмиссии нити накала.

В табл. 1 и на рис. 2 представлены усредненные результаты многократ ных измерений, которые показали вполне удовлетворительную воспроиз водимость. Величина анодного тока дана в делениях шкалы зеркального гальванометра.

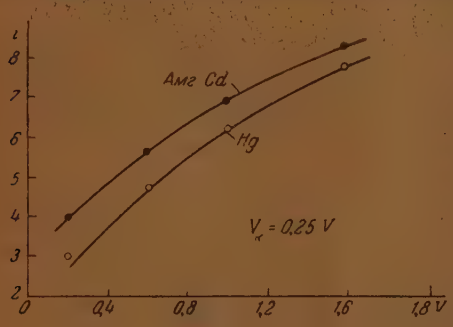


Рис. 2

Кривые рис. 2 параллельн друг другу. Расстояние межд ними по горизонтали дает ве личину контактной разност потенциалов между ртутью амальгамой кадмия. Как видн из графика, она равна 0,25 V т. е. совпадает с величино разности потенциалов электро капиллярных максимумов рту ти и 9,67 ат.%-ной амальгамо кадмия, найденной Карпачевы и Кочергиным.

Таким образом, полученный нами результат еще раз подтверждае правильность предположения А. Н. Фрумкина о том, что разность потен

Таблица 1

V	i_{Hg}	$i_{амг.}$
0,2	3,1	4,0
0,6	4,7	5,6
1,0	6,1	6,9
1,6	7,7	8,2

циалов, которая остается между металлами в максимумах электрокапил лярных кривых, следует рассматривать как величину, аналогичную кон тактной разности потенциалов между металлами (с поправкой, связанно для водных растворов с возможностью различной ориентации молеку растворителя у поверхности различных металлов).

Уральский филиал Академии Наук СССР
Институт химии и металлургии
Лаборатория электрохимии
Свердловск

Поступила
26. III. 194

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Карпачев и А. Стромберг, Журн. физ. хим., 17, 1, 1943.
2. А. Фрумкин и А. Городецкая, Z. phys. Chem., 136, 451, 1928.
3. О. Чалтыкян и М. Проскурнин, Acta Physicochimica URSS, 263, 1936.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

В. А. Плесков

1

В предыдущих работах, посвященных изучению электродных потенциалов в жидком аммиаке[1], гидразине[2] и безводной муравьиной кислоте[3], нами было показано, что нормальный электродный потенциал тесно связан со свойствами растворителя; величина его определяется, помимо свойств электрода, энергией сольватации потенциал-определяющего иона и может, поэтому, существенно меняться при переходе от одного растворителя к другому. Не касаясь здесь теоретической стороны вопроса, рассмотренной нами в другом месте[4], укажем лишь, что при настоящем уровне наших знаний о взаимодействии между ионом и молекулами растворителя мы лишены возможности точно вычислять энергии сольватации ионов и, следовательно, определять изменения электродных потенциалов. Поэтому особый интерес представляет их экспериментальное определение и притом в растворителях резко отличной природы, обладающих ясно выраженным специфическим стремлением к комплексообразованию, в которых можно ожидать значительных изменений в рядах напряжений.

С этой точки зрения нам представлялось интересным измерение электродных потенциалов в ацетонитриле, являющемся простейшим производным цианистого водорода. Бесспорно, что изучение электродных потенциалов в этом последнем было бы наиболее интересным, но, к сожалению, растворяющая способность жидкого HCN, особенно по отношению к солям тяжелых металлов, настолько мала, что измерения практически невозможны. С другой стороны, ацетонитрил является, как показал Науманн[5], хорошим растворителем ряда солей, причем во многих случаях имеет место ясно выраженное комплексообразование. Науманном, а также Меньшуткиным[6], Рабо[7], Камби[8], Герке[9] и другими было выделено большое число разнообразных кристаллосольватов, содержащих ацетонитрил, так что их образование надо считать характерным. С другой стороны, диэлектрическая постоянная ацетонитрила — 37,5 при 25°[10] относительно высока; как показали многочисленные измерения электропроводности, наиболее обстоятельные из которых принадлежат Вальдену[11] и Вальдену и Бирру[12], разбавленные растворы в CH_3CN достаточно хорошо ионизированы. Улих и Шпигель [13,14] произвели потенциометрическое определение активности растворов хлористого лития и показали, что вплоть до C=0,02 *N* она удовлетворительно подчиняется теории Дебая — Гюккеля-Бьеррума. Таким образом, для измерений электродных потенциалов ацетонитрил весьма подходящий объект. Следует указать, что за исключением измерений э.д.с. концентрационных цепей, проводившихся Каленбергом [15], Кохом[16], Мюллером, Кумпфмиллером, Пинтером и Зеебахом [17], и упомянутых уже работ Улиха и Шпигеля, потенциометрические исследования в ацетонитриле не проводились.

2. Экспериментальная часть

Растворитель. Ацетонитрил был получен путем дегидратации ацетамида фосфорным ангидридом. Этот метод был выбран нами потому, что получаемый при этом продукт свободен от метилизонитрила[18, 19]. Исходными веществами служили химически чистый ацетамид, перегонявшийся непосредственно перед употреблением, и

перегнанный в токе кислорода фосфорный ангидрид. Продукт их взаимодействия отгонялся, длительное время взбалтывался с насыщенным раствором поташа и высушивался сперва твердым K_2CO_3, а затем фосфорным ангидридом. Показателем чистоты могло служить отсутствие пожелтения осадка P_2O_5, всегда наблюдающееся, если ацетонитрил недостаточно чист. После хранения над P_2O_5, в течение 10—15 суток ацетонитрил подвергался тщательной фракционированной перегонке (в замкнутой аппаратуре, в условиях полного отсутствия доступа влаги), причем практически вся жидкость переходила при 81,59—81,60° (при 760 мм). После перегонки ацетонитрил хранился в ампулах над небольшим количеством P_2O_5; непосредственно перед измерениями он подвергался двукратной дополнительной перегонке в вакууме. Удельная электропроводимость наших препаратов колебалась в пределах $(3—4) \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1}$ (при 25°), что несколько ниже проводимости лучших образцов Улиха и Бирра.

Методика измерений. Для измерений были использованы та же аппаратура и методика, которые служили нам в случае гидразина и муравьиной кислоты. Единственное изменение состояло в том, что полуэлемент, в котором находились электроды, потенциал которых подлежал определению, был снабжен парой дополнительных платиновых электродов для измерения электропроводности. При их помощи контролировалась чистота растворителя, а также измерялась электропроводность растворов солей в тех случаях, когда данные о ней в литературе отсутствовали; эти измерения использовались в качестве критерия для приблизительной оценки коэффициентов активности.

Все основные измерения потенциалов проведены при 25±0,01° С. Температурные коэффициенты э.д.с. исследуемых цепей измерялись в интервале 20—30°. Во избежание значительных ошибок, связанных с различиями коэффициентов активности, измерения проводились в 0,01 *N* растворах, с соблюдением тех же мер предосторожности (в отношении возможного окисления электродов), как и в случае муравьиной кислоты. В большинстве случаев растворы для измерений готовились путем разведения навесок более концентрированных растворов, вводившихся в прибор в тонкостенных стеклянных ампулах, разбивавшихся после измерения собственной электропроводности растворителя. Обратимость измеряемых потенциалов всегда контролировалась при помощи кратковременной поляризации; в большинстве случаев исследовалась и концентрационная зависимость потенциалов. Как и при измерениях в HCOOH, нам пришлось пренебречь диффузионными потенциалами, однако характер подвижностей большинства ионов в CH_3CN таков, что связанная с этим ошибка не могла быть велика.

Определение растворимости солей. В ряде случаев данные Науманна и других исследователей были недостаточны для подбора солей, необходимых для измерений потенциалов. Поэтому нами была исследована растворимость некоторых соединений. Эти опыты не ставили своей целью получение точных количественных данных, а должны были лишь установить наличие растворимости, достаточной для измерений электродного потенциала. Они проводились путем взбалтывания небольшого количества (0,01—0,02 г) исследуемой соли с переменным количеством CH_3CN; в случае необходимости насыщенный раствор отделялся от избытка соли, испарялся и остаток взвешивался. Во всех опытах обращалось особое внимание на полное исключение доступа влаги, поскольку присутствие последней могло сильно сказаться на растворимости. В табл. 1 приведены полученные нами результаты, которые можно рассматривать, как дополнение данных Науманна [5].

Таблица 1

Растворимость солей в CH_3CN при 25°

Нерастворимы: KCl, KNO_3, CH_3COOK, $RbSO_3NH_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $Pb(HCOO)_2$, $Pb(SO_3NH_2)_2$, HgCl

Мало растворимы: NaCl (следы), NaBr (следы), PbJ_2 (следы), $Pb(CH_3COO)_2$ (следы), $CuCl_2$ (1 %), LiCl (2 %), CsJ_2 (2 %)

Растворимы: NaJ (3 %), Na — пикрат (10 %), KJ (5 %), PbJ (3 %), Rb — пикрат (8 %), Pb—пикрат (3 %), $Pb(ClO_4)_2$ (10 %), CuCl (8 %), CCl_3COOH (12 %).

3. Результат измерений электродных потенциалов

1. Электрод сравнения. После ряда предварительных опытов, показавших устойчивость и воспроизводимость потенциала серебра в ацетонитриле, в качестве электрода сравнения был выбран $Ag/AgNO_3$-электрод, состоявший из двух серебряных стерженьков (спектроскопически чистое серебро Хильгера) в 0,01 *N* растворе нитрата серебра. Непосредственно перед измерениями электроды электролитически серебрились

из раствора AgCN в KCN), хотя обычно потенциалы посеребренного и непокрытого электродов не отличались более чем на 0,2 *m*V. Нитрат серебра, употреблявшийся при опытах (препарат Кальбаума), перекристаллизовывался два раза из дважды перегнанной воды и сушился при 140°.

В табл. 2 приведены результаты измерений э.д.с. концентрационной цепи

$$\mathrm{Ag}\,|\,\underset{0{,}01\,N}{\mathrm{AgNO_3}}\,|\,\underset{C}{\mathrm{AgNO_3}}\,|\,\mathrm{Ag},$$

причем в последней графе даны для сравнения, величины э.д.с., интерполированные по данным Коха[16] (следует оговориться, что результаты Коха не вполне сравнимы с нашими, поскольку он пользовался электродом сравнения с концентрацией $AgNO_3$=0,00205 *N*). Для каждой концентрации $AgNO_3$ было поставлено три независимых опыта; расхождения между результатами не превышали 0,2 *m*V. В опытах Коха наблюдались гораздо бо́льшие колебания потенциала (до нескольких *m*V), однако измерения Коха выполнены при помощи весьма примитивной методики.

Таблица 2

C	E	$E_{\text{Кох}}$
0,1	—0,0425	—0,049
0,5	—0,0271	—0,030
0,005	0,0173	0,017
0,002	0,0288	0,035
0,001	0,0513	—
0,0001	0,1107	—

Изменение э.д.с. с концентрацией, даже при наибольших разбавлениях, меньше того, которое следует по уравнению Нернста (если принять во внимание, что для $AgNO_3$ в ацетонитриле множитель $\frac{2v}{u+v}$ равен 1,04). Это свидетельствует о том, что коэффициенты активности отличны от 1, однако отступления не очень велики. Это согласуется с измерениями электропроводности, согласно которым $AgNO_3$ в ацетонитриле является сильным электролитом.

2. Цинк. Из солей цинка, могущих быть полученными в безводном состоянии, только $ZnCl_2$ хорошо растворим в ацетонитриле. Однако электропроводность образующихся растворов, как показали Вертиропорох и Адамс[20], относительно низка, что говорит о наличии значительной ассоциации, свойственной хлористому цинку и в других растворителях. Поэтому измерения электродного потенциала в этом случае могут рассматриваться лишь как ориентировочные. Они были проведены с цепью

$$\overset{-}{\mathrm{Zn}}\,|\,\underset{0{,}01\,N}{\mathrm{ZnCl_2}}\,|\,\underset{0{,}01\,N}{\mathrm{AgNO_3}}\,|\,\overset{+}{\mathrm{Ag}}.$$

Был использован тот же препарат хлористого цинка, что и при измерениях в муравьиной кислоте; аналогичной была и подготовка цинковых электродов. Значения э.д.с. колебались в пределах 1,5 *m*V, в среднем было найдено

$$E = 0{,}975_4\,\mathrm{V};\quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0{,}0003\ \mathrm{V/°C}.$$

Для аналогичной цепи с 0,001 *N* раствором $ZnCl_2$ было найдено $E = 0.989_1$ V; изменение э.д.с. имеет, таким образом, правильный знак, но как

и следовало ожидать, оно значительно меньше, чем следует по уравнению Нернста. Несомненно, что активность хлористого цинка в ацетонитриле сильно понижена.

3. Кадмий. Измерения были проведены с раствором CdJ_2. Данные Коха[16] свидетельствуют о том, что, подобно хлористому цинку, иодистый кадмий является в ацетонитриле электролитом пониженной силы, так что и в этом случае значение активности несколько неопределенно. Для цепи

$$\overset{-}{Cd} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{CdJ_2} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

были получены следующие результаты:

$$E = 0{,}7031 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0{,}0007 \text{ V/°C}.$$

Потенциал кадмиевого электрода закономерно следует за изменением концентрации CdJ_2, что видно из табл. 3, в которой сведены результаты измерений с различными растворами CdJ_2.

Таблица 3

c_{CdJ_2}	E
0,01	0,7031
0,005	0,7099
0,001	0,7252
0,0005	0,7327

Иодистый кадмий, применявшийся при этих опытах,— препарат Кальбаума, высушенный в вакууме при 150°. Колебания потенциала при измерениях лежали в пределах 0,5 mV. Неопределенность активности CdJ_2 в ацетонитриле ограничивает, конечно, точность оценки нормального потенциала кадмия.

4. Свинец. Подбор соли свинца, пригодной для измерений, доставил нам много затруднений. Первые опыты были проведены с пикратом хотя и мало, но растворимым в ацетонитриле, однако измерения давали сильно колеблющиеся результаты. После ряда опытов с другими солями мы остановились на перхлорате. Эта соль оказалась хорошо растворимой в ацетонитриле (см. табл. 1). Она была приготовлена растворением окиси свинца в избытке 20% раствора $HClO_4$ (оба — препараты Кальбаума); после кристаллизации перхлорат длительное время обезвоживался в высоком вакууме при 170—180°. В этих условиях не происходило заметного разложения соли (при условии применения чистых исходных продуктов); вода же удалялась полностью, что было доказано последующим анализом (определение свинца в виде $PbSO_4$):

найдено	Pb	51,05%
следует для	$Pb(ClO_4)_2$	51,02%.

Обезвоженный перхлорат полностью растворялся в воде и раствор не содержал даже следов ионов Cl'. Ввиду крайней гигроскопичности безводного $Pb(ClO_4)_2$ ампулы с исходным раствором его готовились с соблюдением всех мер предосторожности против попадания влаги из воздуха. Измерения эквивалентной электропроводности $Pb(ClO_4)_2$ (при 25°) дали результаты, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

C = 0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005 *N*
μ = 145,1	150,4	158,6	161,7	166,1

Подвижность ClO_4' в CH_3CN равна 104,5, подвижность $Pb^{\cdot\cdot}$ — неизвестна, но ход изменения электропроводности с концентрацией доказывает, что перхлорат свинца в ацетонитриле является сильным электролитом.

При измерениях электродного потенциала применялся свинец Кальбаума, со свежей поверхностью разреза. Для цепи

$$\overset{-}{Pb}\,|\,\underset{0{,}01\ N}{Pb(ClO_4)_2}\,|\,\underset{0{,}01\ N}{AgNO_3}\,|\,\overset{+}{Ag}$$

в среднем было найдено:

$$E = 0{,}3544\ V;\quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0011\ V/^\circ C.$$

Зависимость потенциала свинца от концентрации дана в табл. 5; она близка к теоретической, что свидетельствует о значительной силе $Pb(ClO_4)_2$ в ацетонитриле. Колебания потенциала не превышали 0,5 *m*V.

Таблица 5

C	*E*
0,1	0,3326
0,01	0,3544
0,005	0,3621
0,001	0,3807
0,0005	0,3898

Таблица 6

C	*E*
0,1	0,5392
0,01	0,6065
0,005	0,6251
0,001	0,6637
0,0001	0,7212

5. Медь. Из солей одновалентной меди в ацетонитриле хорошо растворима CuCl, с которой и были проведены измерения. При отсутствии доступа воздуха растворы были совершенно бесцветны; при попадании кислорода происходило быстрое окисление (появление зеленой окраски и выпадение осадка). Медные электроды непосредственно перед опытом покрывались слоем электролитической меди (из раствора $CuSO_4$), промывались водой и спиртом и сразу же переносились в прибор. Тем не менее колебания потенциала были относительно велики; для цепи

$$\overset{-}{Cu}\,|\,\underset{0{,}01\ N}{CuCl}\,|\,\underset{0{,}01\ N}{AgNO_3}\,|\,\overset{+}{Ag}$$

они доходили до 2 *m*V.

Хлористая медь была приготовлена восстановлением солянокислого раствора $CuCl_2$ металлической медью (все препараты Кальбаума), быстро промыта и высушена в вакууме. В среднем было найдено

$$E = 0{,}6065\ V;\quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0004\ V/^\circ C.$$

Зависимость потенциала от концентрации хлористой меди дана в табл. 6. Измерения электропроводности не были проведены, однако характер концентрационной зависимости потенциала свидетельствует о том, что CuCl в ацетонитриле является сильным электролитом.

Из солей двухвалентной меди $CuCl_2$ плохо растворима, но $CuBr_2$ растворима хорошо, она и была выбрана для измерений. Однако опыты при 25° дали весьма колеблющиеся результаты, причем было обнаружено,

что зеленовато-бурые растворы $CuBr_2$ при соприкосновении с медными электродами быстро светлеют и через 20—30 мин. полностью обесцвечиваются; одновременно наблюдается выпадение белого осадка. Проверка показала, что в ацетонитриле между $CuBr_2$ и металлической медью происходит реакция

$$CuBr_2 + Cu = 2CuBr.$$

При понижении температуры до —40° скорость восстановления $CuBr_2$ резко замедляется, и это дало возможность измерения потенциала меди по отношению к ионам $Cu^{\cdot\cdot}$; удовлетворительные результаты были получены, однако, лишь для более концентрированных растворов. Для цепи

$$\overset{-}{Cu} \,|\, \underset{0{,}1\ N}{CuBr_2} \,|\, \underset{0{,}01\ N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

при —40,0° (в аммиачном криостате) найдено

$$E = 0{,}510\ V.$$

Температурный коэффициент э.д.с. в этом случае не мог быть определен.

6. Ртуть. Соли одновалентной ртути в ацетонитриле практически нерастворимы, поэтому потенциал $Hg/Hg^{\cdot}$ не мог быть измерен. Из солей двухвалентной ртути наибольшей растворимостью обладает $HgCl_2$, но ввиду обычно свойственной сулеме низкой степени диссоциации измерения были проведены с растворами $HgBr_2$ (препарат Кальбаума). Устройство ртутного электрода — то же, что и в предыдущих работах. Э.д.с. цепи

$$\overset{+}{Hg} \,|\, \underset{0{,}01\ N}{HgBr_2} \,|\, \underset{0{,}01\ N}{AgNO_3} \,|\, \overset{-}{Ag}$$

оказалась равной

$$E = 0{,}0231\ V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0005\ V/^\circ C.$$

Колебания потенциала составляли около 5 mV.

Было замечено, что при длительных опытах поверхность ртути покрывается сероватой пленкой и э.д.с. начинает сильно колебаться в зависимости от скорости пропускания водорода, служившего для перемешивания раствора. Как показало исследование, это явление обязано медленно идущей реакции восстановления ионов двухвалентной ртути: при энергичном встряхивании металлической ртути с растворами HgBr или $HgCl_2$ в ацетонитриле образуются заметные количества HgBr или HgCl. По этой причине определения потенциала ртути в более разбавленных растворах не могли быть проведены.

7. Водород. Как и в случае других растворителей, определению потенциала водородного электрода было уделено особое внимание. Измерения были проведены в растворах HCl, причем оказалось, что обычным образом приготовленные платиновые платинированные электроды обладают очень легко устанавливающимся и воспроизводимым потенциалом; предварительная катодная поляризация, столь существенная в других растворителях, в ацетонитриле была излишней. Хлористый водород получался из химически чистых $NH_4Cl + H_2SO_4$, сушился концентрированной серной кислотой и перхлоратом магния, после чего поступал в заполненную сухой ртутью бюретку. Из последней отмеренное количество HCl вводилось в ацетонитрил, находившийся в водородном полуэлементе, в приборе для измерения э.д.с. Благодаря относительно большой растворимости хлористого водорода в ацетонитриле пропускание слабого тока водорода через раствор практически не изменяло концентрации HCl при $C > 0{,}1\ N$; при меньших концентрациях содержание HCl находилось

путем непосредственного анализа определенного объема раствора, извлеченного из прибора после опыта.

Воспроизводимость потенциала водородного электрода лежала в пределах 0,2—0,4 *m*V. Значения э.д.с. цепи

$$\overset{-}{Pt}H_2 \,|\, \underset{C}{HCl} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

приведены в табл. 7, причем давление водорода во всех измерениях было равно 760 мм Hg.

Таблица 7

c_{HCl}	E	μ
0,5	0,1454	90,3
0,1	0,1823	110,1
0,05	0,2004	141,7
0,01	0,2324	156,5
0,005	0,2491	161,8
0,001	0,2881	178,3
0,0005	(0,3065)	182,5
0,0001	(0,3480)	190,1

В последней графе табл. 7 дана определенная нами эквивалентная электропроводность. Как видно, HCl в ацетонитриле является достаточно сильным электролитом. К сожалению, э.д.с. при $C < 0{,}001\,N$ не могла быть определена с достаточной степенью точности (из-за резкого возрастания сопротивления цепи), поэтому экстраполяцию для нахождения коэфициентов активности нельзя было провести, однако ход изменения потенциала с концентрацией свидетельствует о том, что в разбавленных растворах они недалеки от единицы; при $C = 0{,}01$ коэфициент активности может быть оценен около 0,65, что близко к величине, найденной Шпигелем и Улихом [14] для раствора LiCl той же концентрации.

8. Литий. Определение потенциала лития, как и всех других щелочных металлов, было произведено при помощи амальгамного электрода, конструкция которого не отличалась от применявшегося при работе с гидразином и муравьиной кислотой. Первоначальные опыты были проведены с растворами пикратов, но было найдено, что все они реагируют с амальгамами щелочных металлов, действуя, как окислители. Поэтому измерения были проведены с растворами галогенидов. Применялись те же амальгамы, что и при измерениях в муравьиной кислоте. Как и следовало ожидать, потенциалы амальгамных электродов в CH_3CN оказались значительно более устойчивыми, чем в муравьиной кислоте, и измерения могли быть проведены в большинстве случаев с покоящейся амальгамой. Однако для лития было необходимо применение электрода переливающегося типа, со скоростью вытекания амальгамы порядка 3—5 капель в секунду, что соответствует данным Улиха и Шпигеля. Измерения были проведены с цепью

$$\overset{-}{Li}Hg \,|\, \underset{0{,}01\,N}{LiCl} \,|\, \underset{0{,}0\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

при содержании Li в амальгаме 0,035%. Воспроизводимость измерений лежала в пределах 3 *m*V; в среднем было найдено

$$E = 2{,}476\ V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0{,}00075\ V/°C.$$

Концентрационная зависимость потенциала не исследовалась, поскольку работа Шпигеля и Улиха доказала возможность применения Li-электрода для измерений активности в CH_3CN. Хлористый литий, применявшийся при измерениях,— препарат Де Гаена, высушенный в вакууме при 150°.

9. Натрий. Исследовалась цепь

$$\overset{-}{Na}, Hg \,|\, \underset{0{,}01\,N}{NaJ} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}.$$

Амальгама содержала 0,205% Na. Иодистый натрий — препарат Кальбаума, высушенный в вакууме при 150°. Значение э.д.с. колебались в пределах 0,4 *m*V; в среднем

$$E = 2{,}2592\ V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0007\ V/°C.$$

10. Калий. Измерения э.д.с. были проведены с цепью

$$\overset{-}{K}, Hg \,|\, \underset{0{,}01\,N}{KJ} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

с амальгамой, содержавшей 0,2216% калия. Иодистый калий — препарат Кальбаума, высушенный в вакууме над фосфорным ангидридом. Было найдено

$$E = 2{,}3443\ V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0003 V/°C.$$

Воспроизводимость — как и в случае Na.

11. Рубидий. Амальгама содержала 0,230% Rb ($2{,}695 \cdot 10^{-5}$ г/экв. Rb на 1 г Hg). Иодистый рубидий, применявшийся при измерениях,— препарат Шухардта, высушенный в вакууме при 150°. Спектроскопическое исследование (любезно произведенное А. К. Русановым во Всесоюзном институте минерального сырья) показало отсутствие заметных количеств примесей других щелочных металлов. Э.д.с. цепи

$$\overset{-}{Rb}, Hg \,|\, \underset{0{,}01\,N}{RbJ} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

была найдена равной $E = 2{,}3275$ V; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0004$ V/°C. Воспроизводимость — в пределах 0,2 *m*V.

12. Цезий. Измерялась э.д.с. цепи

$$\overset{-}{Cs}, Hg \,|\, \underset{0{,}01\,N}{CsJ} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

Амальгама содержала 0,2827 атомн. % цезия. Иодистый цезий — препарат Кальбаума, высушенный в вакууме при 150°. Воспроизводимость потенциала цезиевой амальгамы не уступала таковой для амальгамы рубидия.

Было найдено

$$E = 2{,}2723\ V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0003 V/°C.$$

13. Кальций. Амальгама содержала 0,0253% Ca.

Измерения проводились в растворе $Ca(NO_3)_2$ (Кальбаум), высушенного в вакууме при 250°. Значения э.д.с. цепи

$$\overset{-}{Ca}, Hg \,|\, \underset{0{,}01\,N}{Ca(NO_3)_2} \,|\, \underset{0{,}01\,N}{AgNO_3} \,|\, \overset{+}{Ag}$$

олебались, как и в случае Li, в пределах нескольких mV. В среднем

$$E = 2{,}140\ \text{V}; \qquad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0{,}0006\ \text{V}/^\circ\text{C}.$$

4. Ряд напряжений в ацетонитриле

В табл. 8 дана сводка измеренных нами потенциалов в ацетонитриле, тнесенных к потенциалу рубидия, принятому за нуль. Как и в случае туравьиной кислоты и гидразина, нам пришлось пренебречь диффузионными потенциалами и различиями в коэффициентах активности. Первое из этих обстоятельств не могло повлечь за собой значительной ошибки, поскольку подвижности большинства ионов в CH_3CN довольно близки друг к другу. Неопределенность коэффициентов активности для таких солей, как $ZnCl_2$, CdJ_2 и $HgBr_2$, могла в большей степени отразиться на результатах вычисления нормальных потенциалов; мало вероятно, однако, чтобы даже в этих случаях коэффициенты активности отличались (при концентрации 0,01 N) более чем на один порядок, а это могло бы дать ошибку лишь на 0,02—0,03 V.

Таблица 8

Нормальные потенциалы в ацетонитриле ($E_{Pb} = 0$)

Элемент	E_{CH_3CN}	E_{H_2O}	$E_{CH_3CN} - E_{H_2O}$
Li	—0,06	—0,09	0,03
Na	0,30	0,22	0,08
K	0,01	0,01	0
Rb	0	0	0
Cs	0,01	0	0,01
Ca	0,42	0,16	0,26
Zn	2,43	2,17	0,26
Cd	2,70	2,53	0,17
$Cu/Cu^{\cdot}$	2,79	3,45	—0,66
$Cu/Cu^{\cdot\cdot}$	2,89	3,28	—0,39
Pb	3,05	2,80	0,25
H_2	3,17	2,93	0,24
$Hg/Hg^{\cdot\cdot}$	3,42	3,79	—0,37
Ag	3,40	3,74	—0,34

Если сравнить между собой ряды напряжений в ацетонитриле и в воде, то нетрудно сделать следующие заключения:

1. Потенциалы всех щелочных металлов в обоих растворителях практически совпадают. Это совпадение, имеющее место, как мы видели, в самых разнообразных растворителях, лишний раз свидетельствует в пользу сделанного нами выбора рубидия как «нормального» элемента [4].

2. Очень характерен явственный положительный сдвиг потенциалов ряда элементов (кальция, свинца, водорода, цинка, кадмия). Если для двух последних картина несколько осложняется неопределенностью коэффициентов активности (мы уже говорили, однако, что связанные с этим ошибки едва ли могут быть очень велики), то для других элементов эти сдвиги бесспорно свидетельствуют об относительном понижении энергии сольватации их ионов в ацетонитриле. За исключением $ZnCl_2$, для солей перечисленных здесь металлов не отмечено образование каких-либо кристаллосольватов с ацетонитрилом; характерна также плохая растворимость большинства их солей в CH_3CN при хорошей растворимости в воде. Что касается водорода, то ацетонитрил обладает лишь слабо выраженной

основностью и хотя и дает, как было показано Ганчем [21], солеобразные соединения с кислотами, прочность этих соединений невелика и образование их не сопровождается такими тепловыми эффектами, как, например, растворение галоидоводородов в воде. Поэтому вполне вероятно, что сродство молекулы CH_3CN к протону и энергия сольватации последнего в ацетонитриле несколько ниже, чем в воде. Оно больше, однако, у ацетонитрила, чем у муравьиной кислоты, и это естественно, если принять во внимание большую электроотрицательность азота CN-группы по сравнению с карбонильным кислородом. Вообще же по отношению ко многим ионам ацетонитрил является, судя по нашим данным, относительно плохим сольватирующим агентом.

3. Однако для ионов серебра, ртути и, особенно, меди в ацетонитриле имеет место бесспорное увеличение энергии сольватации. Характерно, что для всех них известны и весьма прочные комплексные соединения с HCN (в водных растворах). Образование весьма прочных кристаллосольватов солей меди с CH_3CN отмечено Науманном[5], Рабо[7] и другими; взаимодействие сопровождается значительным разогреванием. Для ионов этих элементов вообще характерно образование прочных сольватов во многих растворителях, которое может быть объяснено лишь специфическим химическим взаимодействием.

Особенно велик отрицательный сдвиг потенциала $Cu/Cu^{\cdot}$. Как и в жидком аммиаке, он значительно больше сдвига потенциала $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ и это приводит к обратному порядку расположения их в ряду напряжений по сравнению с водой. Этим объясняется и установленный нами факт восстановления растворов солей двухвалентной меди металлической медью; различие потенциалов, однако, невелико и это делает возможным измерение потенциала $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$, правда, лишь при низкой температуре.

Наличие отрицательного сдвига потенциала меди и положительного — у потенциалов водорода и свинца приводит к тому, что в ряду напряжений в ацетонитриле медь оказывается стоящей значительно выше водорода и даже на 0,26 V отрицательнее свинца. Действительно, непосредственные опыты показали, что пластинка меди, погруженная в раствор хлористого водорода в CH_3CN, растворяется с выделением водорода; реакция облегчается при присоединении к меди полоски платины, снижающей перенапряжение водорода. С другой стороны, медная полоска, погруженная в раствор $Pb(ClO_4)_2$ в ацетонитриле, постепенно покрывается губчатым налетом кристаллов свинца. Вытеснение свинца медью было констатировано нами и в гидразине, однако в N_2H_4 потенциал водорода также сильно сдвинут в неблагородную сторону, вследствие чего медь не может вытеснять водород из растворов кислот в гидразине.

Мы видим, таким образом, что ряд напряжений в ацетонитриле существенно отличается не только от рядов в растворителях типа жидкого аммиака или гидразина, но и от рядов в воде и муравьиной кислоте, что лишь доказывает, насколько сильно сказываются свойства растворителя на относительной величине электродного потенциала.

Выводы

1. Ацетонитрил является растворителем с нерезко выраженным основным характером и склонностью к комплексообразованию с ионами тяжелых металлов (меди, серебра, ртути).

2. Электродные потенциалы всех щелочных металлов в ацетонитриле, как и во всех других исследованных нами растворителях, по сравнению с водой практически не изменяются.

3. У многих элементов (Ca, Zn, Cd, Pb) наблюдается сдвиг потенциала в положительную сторону, совпадающий, в общем, с понижением растворимости большинства солей этих металлов и свидетельствующий о некотором понижении энергии сольватации соответствующих ионов.

4. Положительный сдвиг потенциала водорода говорит о небольшом понижении основности ацетонитрила по сравнению с водой; величина сдвига, однако, меньше, чем в случае муравьиной кислоты, соответственно большей электроотрицательности азота CN-группы по сравнению с кислородом карбонильной кислоты.

5. Отрицательные сдвиги потенциалов серебра, ртути и меди свидетельствуют о заметном увеличении энергии сольватации их ионов в ацетонитриле, особенно значительном для ионов $Cu^{\cdot}$, что находится в соответствии с образованием прочных кристаллосольватов.

6. В ряду напряжений в ацетонитриле медь стоит выше водорода и свинца и способна, как показывают прямые опыты, вытеснять водород из растворов кислот и свинец из растворов его солей.

Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория неводных растворов
Москва

Поступила
23. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

В. Плесков, Журн. физ. хим., 4, 696, 1933; 6, 1286, 1935; 9, 12, 1937; 14, 1626, 1940; 20, 163, 1946.
В. Плесков, Журн. физ. хим., 14, 1477, 1940.
В. Плесков, Журн. физ. хим., 20, 153, 1946.
В. Плесков, Успехи химии, 16, 254, 1947.
A. Naumann, Ber., 47, 247, 1914.
Б. Меньшуткин, Изв. Петербургск. политехн. и-та, 5, 317, 1906.
C. Rabaut, Bull. Soc. Chim. France, 19, 786, 1898.
L. Cambi, Gazz. Chim. Ital., 39, 265.
R. Herke, Lieb. Ann., 106, 280.
H. Ulich, W. Nespital, Z. phys. Chem., B 16, 221, 1932.
P. Walden, Z. phys. Chem., 58, 505, 1906; 59, 205, 1907; Бюлл. Акад. Наук, 438, 1913.
P. Walden, E. Birr, Z. phys. Chem., A 144, 269, 1929.
H. Ulich u. G. Spiegel, Z. phys. Chem., A 177, 103, 1936.
G. Spiegel u. H. Ulich, Z. phys. Chem., A 178, 187, 1937.
L. Kahlenberg, J. Phys. Chem., 4, 709, 1900.
F. Koch, J. Chem. Soc., London, 647, 1927; 524, 1928.
R. Muller, H. Kumpfmiller, E. Pinter u. K. Prett, Seebach, Monatsh. f. Chemie, 45, 525, 1925.
R. Merck, J. Verhulst, P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg., 42, 177, 1933.
A. Dansie A. Semproni, Gazz. Chim. Ital., 63, 560, 1933.
E. Wertyroporoch u. B. Adams, Z. phys. Chem., A 168, 31, 1934.
A. Hantzsch, Ber., 64, 667, 1931.

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Г. Ф. Лесохина, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий

В простейшей картине адсорбированного слоя при адсорбции из га-
ой фазы принимается, что между адсорбированными молекулами нет
ргетического взаимодействия. В такой предельной картине для случая
орбции из растворов адсорбционное поле изменяет только концентра-
о раствора. Адсорбированная фаза, таким образом, является обыч-
м раствором с измененной концентрацией. Для адсорбции из идеального
твора такая модель отвечает одновременно теориям Поляни и Лang-
ра, которые сходятся вследствие того, что сближение молекул в адсор-
ованном слое в этом случае не сопровождается изменением энергии.
я реальных растворов концепции Лангмюра и Поляни приводят к раз-
ным предельным картинам адсорбированного слоя. По теории Ланг-
ра адсорбированная фаза представляет собой идеальный раствор, а по
рии Поляни она тождественна объемному раствору соответствующей
центрации. В зависимости от природы сил, действующих между моле-
ами, реальная адсорбированная фаза может лучше отвечать той или
гой картине. Целью исследования является изучение отклонений от
х предельных картин.

В предшествовавших наших работах [1, 2] эта концепция сформули-
ана для случая адсорбции на поверхности раздела раствор — воздух,
заны области применимости обеих предельных картин и характер
лонений от них. Цель настоящей работы — выяснение специфических
йств адсорбированной фазы на твердых поверхностях раздела для слу-
пористых адсорбентов. Поэтому основное внимание уделяется систе-
м, в которых отклонения от этих предельных картин проявляются
более ярко.

Такими системами являются, во-первых, растворы, компоненты ко-
ых имеют близкое значение удельного адсорбционного потенциала
v). Действительно, в этом случае адсорбция определяется в основном
лонением термодинамических свойств поверхностной фазы от объем-
о раствора, а не величиной адсорбционного потенциала. Специфиче-
е свойства адсорбции для таких систем должны меньше зависеть от
актера адсорбента. Для проверки этого вывода указанные выше си-
мы исследовались нами на большом числе различных адсорбентов.

Интересные особенности следует также ожидать в том случае, когда
можны изменения ориентации молекул в адсорбированной фазе по
внению с объемным раствором. В этом случае должны иметь место силь-
е отклонения от картины Поляни и приближение к картине Лангмюра.
ледствие этого нами была исследована адсорбция из растворов ограни-
но растворимых жидкостей, один из компонентов которых имеет силь-
полярную группу. Настоящая статья посвящена адсорбции из раство-
, близких к идеальным. Вторая часть работы — адсорбция из рас-
ров несмешивающихся жидкостей — будет предметом следующего
бщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. Весовым путем готовилось 50 см³ раствора; 25 см³ запаивались
юбирку и оставлялись как эталон, а остальные 25 см³ раствора заливались в ампулу,
а вносились 2 г адсорбента и при охлаждении ампула запаивалась. Затем

ампула помещалась в водяной термостат и взбалтывалась в нем в течение 20—26 час при температуре 25°. Температура поддерживалась постоянной с точностью до ± 0,1

Длительность опыта в 20—26 час. оказалась достаточной для установления равно весия. Увеличение продолжительности опыта до 3 месяцев не давало изменения со става равновесного раствора. По окончании опыта ампула вскрывалась и содержимо быстро отфильтровывалось. Для определения изменения состава, наступающего в ре зультате адсорбции, служил цейсовский жидкостный интерферометр. В одну камер кюветы заливалась исходная смесь, а в другую камеру — жидкость после адсорбци и определялось число делений барабана, необходимое для совмещения верхней и ниж ней системы полос.

При построении калибровочной кривой для каждой данной концентрации приго товлялось весовым путем несколько растворов с небольшим отличием в составе (о одного до трех молярных процентов). Один из растворов брался как эталон и с ним сра нивались все остальные. Такая операция повторялась для нескольких концентраци и затем для данной системы строилась калибровочная кривая, дающая цену делени барабана как функцию состава. В зависимости от области концентраций мы работал с камерами интерферометра длиной в 5 или 20 мл. Цена деления барабана для разны систем лежала в пределах от $3 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3}$ мол.%. Точность совмещения интер ференционных полос составляла 2—3 деления барабана.

Таким образом, могли быть отчетливо замечены изменения концентрации от 0,0 до 0,04 мол.%. Ошибка определения концентрации была максимальна в области наи более разбавленных растворов. В этой области ошибка в три деления барабана интер ферометра составляет 7% от измеряемой величины (40 делений). При других концентра циях ошибка была значительно меньше. Так, максимуму кривой эффективной адсор ции в наших измерениях соответствовало 100—300 делений барабана при той же то ности отсчета (3 деления).

Жидкости для опытов и их очистка

Бензол. Исходный продукт содержал только примеси гомологов бензол которые удалялись обработкой серной кислотой.

Бензол сушился сначала над $CaCl_2$, а затем над металлическим натрием в течени 3 суток. При перегонке собиралась фракция, кипящая в пределах ±0,15°.

Четыреххлористый углерод. Для удаления сероуглерода четыре хлористый углерод обрабатывался спиртовым раствором едкого кали [3]. После очис ки раствор сушился над едким кали. При перегонке собиралась фракция, кипяща в пределах ±0,2°.

Циклогексан (Кальбаум) сушился над хлористым кальцием и дважды перегонялс При перегонке собиралась фракция, кипящая в пределах ±0,1°.

Гептан (Кальбаум) сушился над хлористым кальцием и перегонялся. Фра ция, кипящая в пределах ±0,2°, выдерживалась в течение 5 суток над активирова ным углем и снова перегонялась. При перегонке собиралась фракция, кипящая в пр делах ±0,1°.

Достаточность степени очистки жидкостей для наших целей контролировала «холостыми» опытами: очищенная жидкость смешивалась с углем и встряхивалась в т чение 20—26 час. Если анализ на интерферометре не давал изменения состава в резул тате адсорбции примесей, жидкость считалась пригодной для опытов.

Следует отметить, что проверка такого рода служит контролем чистоты не толь жидкости, но и адсорбента.

Адсорбенты. В настоящей работе применялись следующие адсорбенти

1. Березовый уголь — технический (Б. А. У.).
2. Сахарный уголь, приготовленный в нашей лаборатории: обгар 65%, актив рован CO_2; зольность 0,01%.
3. Антрацитовый гранулированный уголь — АГ (обеззоленный). Зольность 0,8%
4. Бакелитовый уголь (приготовленный в нашей лаборатории). Активирован CO обгар 60%, зольность 0,01%.
5. Силикагель
6. Гопкалит
7. Асканит — активированная серной кислотой асканская глина (Грузинска ССР).

Во всех случаях для опытов брали адсорбент одинаковой степени измельчен (фракция 1,25 мм), просушенный непосредственно перед опытом в течение 3 ча (угли при температуре 90—110° С, силикагель и глина при 180—200° С).

Обработка опытного материала

Исследование адсорбции паров на пористых адсорбентах позволя определить абсолютную величину адсорбции каждого из компонент смеси (X_A и X_B). Эти величины не могут быть найдены из одних опытов адсорбции из растворов. Поэтому в случае адсорбции из растворов наибол

обно пользоваться понятием эффективной адсорбции. Величина эффек-
вной адсорбции определяется следующим образом.

Пусть ΔN — изменение молярной концентрации компонента A, на-
пающее при взбалтывании раствора, содержащего всего n молей обоих
мпонентов с g г угля. Тогда величина адсорбции компонента A опреде-
тся следующим образом:

$$a^A_{\text{эфф}} = \frac{n \cdot \Delta N}{g} \text{ молей на 1 г угля.} \quad (1)$$

Величина эффективной адсорбции есть мера отличия состава адсорби-
анной и объемной фаз. Она не дает абсолютного количества молей ком-
онента A, перешедшего на уголь из раствора, т. е. величины его истин-
й адсорбции.

Легко показать, что связь эффективной адсорбции с истинной адсорб-
ей компонентов X_A и X_B дается следующим уравнением:

$$a^A_{\text{эфф}} = X_A(1 - N'_{01}) X_B N'_{01}. \quad (2)$$

есь X_A и X_B — количества молей компонентов A и B в адсорбционном
еме 1 г адсорбента, N'_{01} — равновесная концентрация раствора.

Уравнение (2) может быть представлено в виде:

$$a_{\text{эфф}} = X_A - (X_A + X_B) N'_{01}. \quad (3)$$

последнего выражения следует, что $a_{\text{эфф}}$ равняется избытку числа мо-
й компонента A в адсорбционном объеме по сравнению с его количе-
ом в объеме равновесного раствора, содержащего то же самое общее ко-
ество молей обоих компонентов $(X_A + X_B)$.

Таким образом, эффективная адсорбция, введенная Гейманом и Бойе[4]
я удобного описания опытных данных по адсорбции из растворов на
истых адсорбентах, совпадает с Γ^N Гуггенгейма и Адама[5].

Из изложенного выше ясно, что для определения при постановке опы-
можно брать адсорбент и раствор в любом отношении.

Величина Γ^v, которой часто пользуются некоторые авторы[6], вообще
может быть при наличии стрикции определена по данным адсорбции
растворов. Она может быть найдена только в тех случаях, когда $\Gamma^v = a_{\text{эфф}}$
сконечно разбавленные растворы, в частности при исследовании ад-
бции почти нерастворимых компонентов). Некоторыми авторами ре-
ендуется при определении Γ^v брать для опытов большое относительное
ичество раствора (по сравнению с адсорбентом). Легко, однако, по-
ть, что такая постановка опыта при наличии стрикции в адсорбционном
еме не ведет к цели и только понижает точность измерений.

Действительно, по определению Γ^v (см. [6]), имеем

$$\Gamma^v = vc - (v - \Delta v) c' = v(c - c') + \Delta v c'. \quad (a)$$

есь v — первоначальный объем раствора, а c и c' — число молей дан-
о компонента в единице объема до и после адсорбции; Δv — измене-
е объема раствора в адсорбированном состоянии. Из уравнения (a)
дует:

$$v(c - c') = \Gamma^v - \Delta v c'. \quad (b)$$

гко показать, что $\Delta v = \Delta v' + \Delta v''$, где $\Delta v'$ — собственно стрикция, а $\Delta v''$ —
менение объема раствора вследствие изменения концентрации при
орбции. Величины Γ^v и Δv не зависят от объема v, так как они явля-
ся физическими характеристиками данной адсорбционной системы.

Таким образом, роль поправочного члена $\Delta\rho' c'$ в уравнении (а) одина ков при больших и малых значениях ρ. Член $\Delta\rho''$ легко вычисляется и свойств объемного раствора и не имеет смысла стремиться уменьшит его путем увеличения относительного количества раствора, так как эт понизило бы точность опыта. На приводимых ниже графиках на ос абсцисс отложены молярные доли одного из компонентов в раствор после адсорбции, а на оси ординат — его эффективная адсорбци в $\frac{\text{г мол}}{\text{г угля}} \cdot 10^5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Система бензол—четыреххлористый углерод

Результаты опытов с растворами бензол—четыреххлористый углеро при 25° на березовом активированном угле представлены на рис. 1. Ра положение точек на этом графике показывает хорошее совпадение опытов Из этого рисунка видно, что на угле Б.А.У. положительно адсорбируетс бензол. При молярной доле бензола, равной 0,2, находится максиму

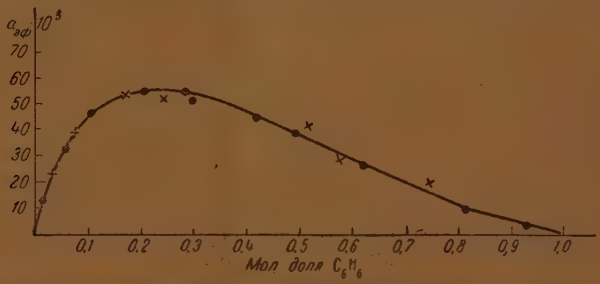


Рис. 1. Кривая эффективной адсорбции растворов C_6H_6—CCl_4 t=25°C; адсорбент — березовый активированный уголь

эффективной адсорбции бензола. Вид графика 1 сходен с кривой эффекти ной адсорбции этой же системы у Геймана и Бойе[4]. Максимум эффекти ной адсорбции у них также смещен в область малых концентраций.

По теории Поляни максимум кривой эффективной адсорбции дл этой системы должен находиться при молярной доле бензола, равной при мерно, 0,5[7]. Резкое смещение положения максимума в область малы концентраций бензола означает повышенную адсорбцию этого компонент из его разбавленных растворов.

Подробное обсуждение этого вопроса будет дано ниже. Здесь укаже лишь, что в качестве одного из возможных объяснений этого явлени имелось предположение о наличии на адсорбенте различных центров[7 на одних центрах практически адсорбируется только бензол, на друг только CCl_4. В случае правильности такого объяснения очевидно, что пр переходе от одного сорбента к другому вид кривой эффективной адсор ции должен резко изменяться.

Поэтому интересно было исследовать вид кривой эффективной адсор ции для этой системы на адсорбентах самой различной природы.

На рис. 2—7 приводятся результаты опытов по адсорбции из раствор бензол—четыреххлористый углерод на следующих адсорбентах: сахарно бекелитовом и антрацитовом гранулированном угле, гопкалите, силик геле и асканитовой глине.

На всех адсорбентах положительно адсорбируется бензол. Вид кривы и положение максимума эффективной адсорбции очень мало изменяет при переходе от одного адсорбента к другому. Максимум кривой эфф тивной адсорбции во всех случаях лежит вблизи молярной доли бензол равной примерно 0,2.

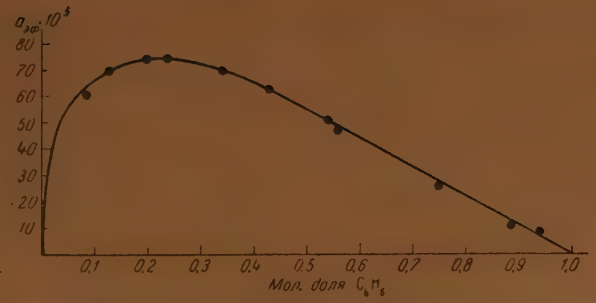


Рис. 2. C_6H_6— CCl_4, адсорбент — сахарный уголь, t =25°C

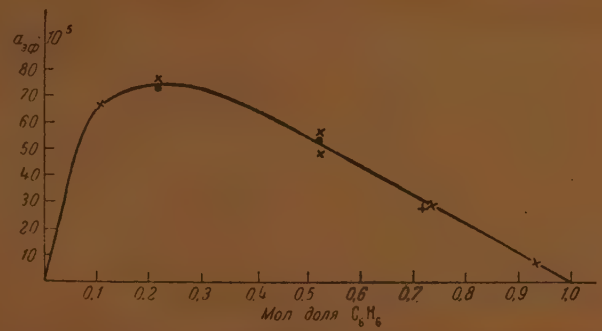


Рис. 3. C_6H_6— CCl_4, адсорбция из растворов. Бакелитовый уголь, t =25°C

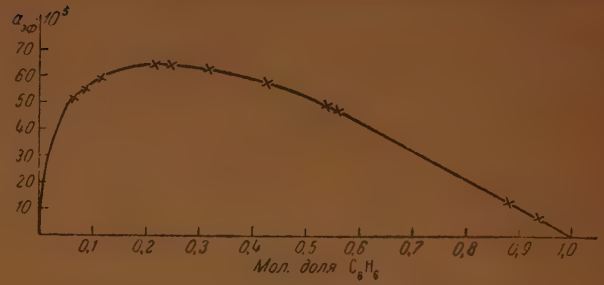


Рис. 4. C_6H_6— CCl_4, адсорбент — А.Г., t=25°

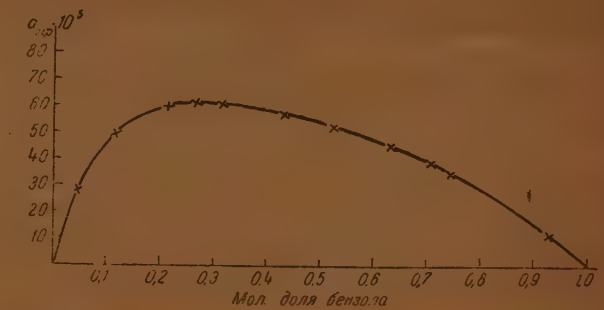


Рис. 5. C_6H_6— CCl_4, адсорбция из растворов; адсорбент — силикагель, t=25°C

На рис. 8 приводятся результаты опытов на березовом угле, предварительно откачанном от окклюдированных газов на высоковакуумной установке сперва при комнатной температуре, а затем при нагревании до 400° в течение 2 час. Однако при операции отвешивания и загрузки в ам-

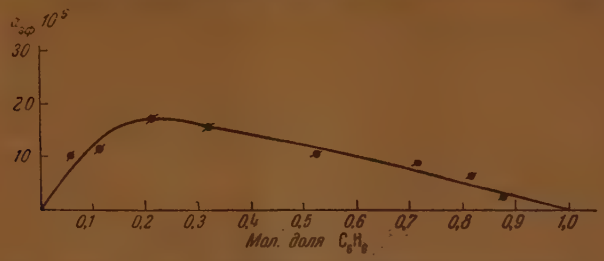


Рис. 6. C_6H_6— CCl_4, адсорбция из растворов; адсорбент — гопкалит, $t=25°C$

пулы уголь на короткое время приходил в соприкосновение с воздухом. Кривые рис. 1 и 8 относятся к тому же березовому углю, но отличающе-

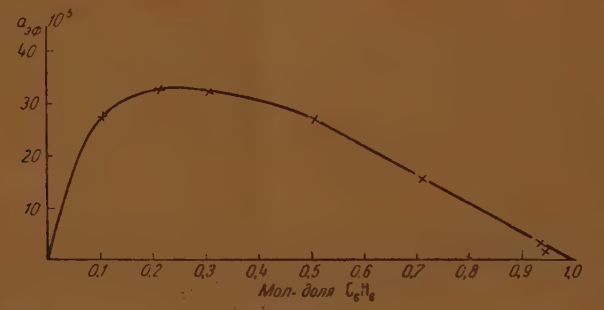


Рис. 7. C_6H_6— CCl_4, адсорбция из растворов; адсорбент — асканит, $t=25°C$

муся предварительной обработкой. Рис. 8 показывает, что эффективная адсорбция бензола и в этом случае положительна почти во всей области концентраций.

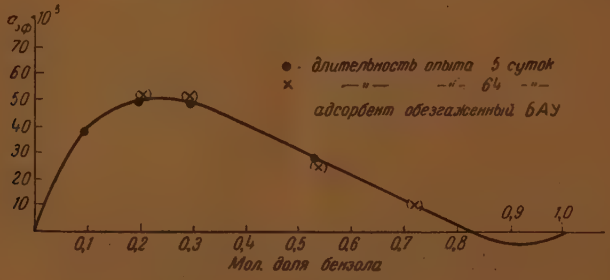


Рис. 8. C_6H_6— CCl_4, адсорбция из растворов

Только в области малых концентраций четыреххлористого углерода эффективная адсорбция бензола отрицательна. В этой области концентраций кривая рис. 8 несколько отличается от приведенных ранее графиков. Однако это отличие скорее количественное, чем качественное, так как кривая на эвакуированном угле идет вообще несколько ниже, чем кривая рис. 1.

Максимум положительной эффективной адсорбции бензола на кривой рис. 8 находится и в этой серии опытов при молярной доле бензола, равной примерно 0,2. Таким образом, смещение максимума при изменении предварительной обработки угля не происходит.

Системы бензол — циклогексан и четыреххлористый углерод — циклогексан

Для проверки сделанных наблюдений были проведены опыты по адсорбции из растворов бензол—циклогексан и четыреххлористый углерод—

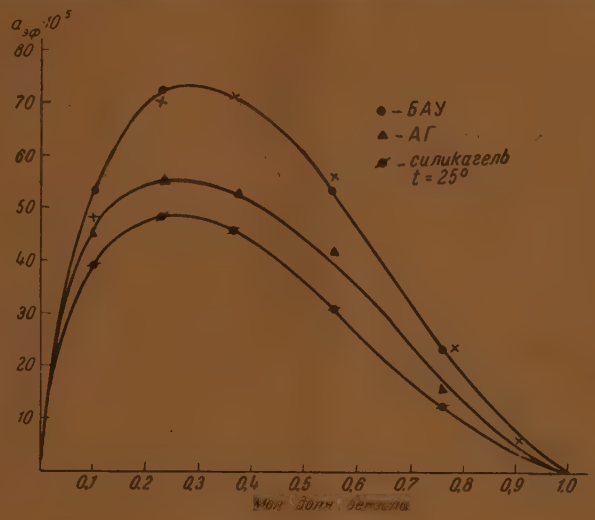


Рис. 9. C_6H_6— C_6H_{12}

циклогексан. В обоих случаях опыты были проведены на трех сорбентах: березовом и антрацитовом углях и силикагеле.

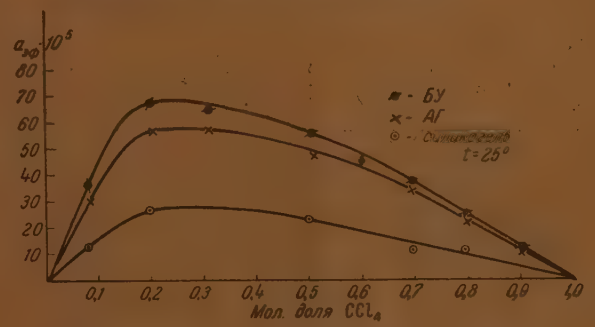


Рис. 10. CCl_4— C_6H_{12}, адсорбция из растворов

Результаты опытов с растворами бензол-циклогексан представлены на рис. 9. Кривые рис. 9 показывают, что на всех трех адсорбентах из растворов бензол—циклогексан положительно адсорбируется бензол. Максимум кривой эффективной адсорбции лежит при молярной доле бензола, равной приблизительно 0,25—0,27. Вид кривых и место максимума не изменяются при переходе от одного адсорбента к другому.

Результаты опытов с растворами четыреххлористый углерод—циклогексан представлены на рис. 10. В этом случае на всех адсорбентах положительно адсорбируется четыреххлористый углерод. Для этой системы также подтверждаются наблюдения о неизменности положения места максимума кривой эффективной адсорбции при переходе от одного адсорбента к другому.

Системы бензол — гептан и четыреххлористый углерод — гептан

Адсорбция из растворов названных выше систем изучалась на березовом угле при температуре 25°. Результаты опытов изображены на рис. 11

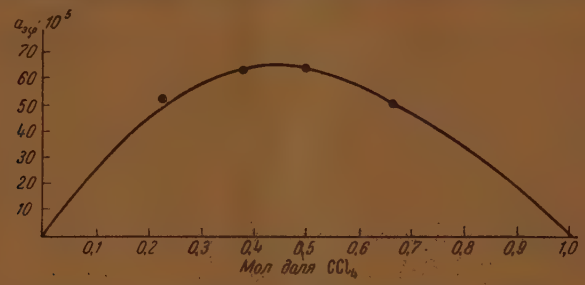


Рис. 11. CCl_4— C_7H_{16}, адсорбент — Б.А.У., t=25°C

и 12. Из раствора бензол—гептан положительно адсорбируется бензол во всей области концентрации. При молярной доле бензола, равной примерно 0,5, находится максимум положительной эффективной адсорбции. Из

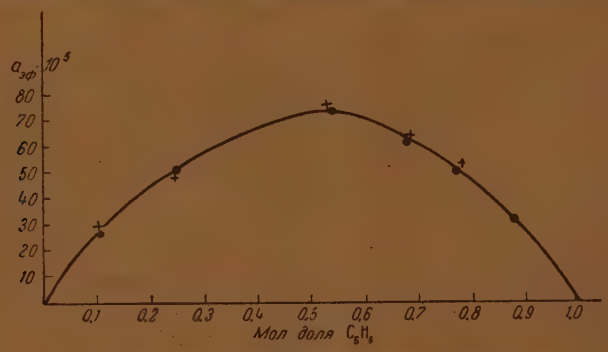


Рис. 12. C_6H_6— C_7H_{16}, адсорбент — Б.А.У., t=25°

раствора четыреххлористый углерод—гептан положительно сорбируется четыреххлористый углерод. Место максимума его эффективной адсорбции тоже находится при молярной доле четыреххлористого углерода, равной примерно 0,55.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

По потенциальной теории адсорбции величина эффективной адсорбции зависит от свойств адсорбента и адсорбата. В теории Поляни принимается, что свойства адсорбированной фазы идентичны со свойствами объемной фазы.

Нам казалось правильным так выбрать системы для исследования, чтобы анализ опытного материала позволил наиболее отчетливо ответить на вопрос о свойствах адсорбированного раствора.

Для этого, очевидно, надо было выбрать такие системы, в которых вид кривой эффективной адсорбции определялся бы в основном отклонением

свойств адсорбированной фазы от свойств объемного раствора, а не разностью адсорбционных потенциалов.

Состав адсорбированной фазы по потенциальной теории определяется уравнением (4).

$$\frac{b_1}{b_2\gamma} = \frac{a_1}{a_2\gamma}\exp\frac{A_1}{RT}(1-\beta\gamma), \tag{4}$$

где b_1 и b_2 — активности компонентов в поверхностной фазе, a_1 и a_2 — активности их в объеме, A_1 — адсорбционный потенциал, β — коэффициент аффинности и γ—отношение парциальных полярных объемов компонентов.

Из выражения (4) видно, что влияние особенностей адсорбента (через адсорбционный потенциал A_1) будет наименьшим при $1-\beta\gamma$, близком к нулю. Поэтому нами были исследованы системы с $\beta\gamma$— мало отличающимся от единицы.

В этом случае свойства адсорбированной фазы, как показывает уравнение (4), должны выступать наиболее отчетливо. Действительно, при $c = \exp\frac{A_1}{RT}(1-\beta\gamma)$, близком к единице, вид кривой эффективной адсорбции сильно зависит от отличия коэффициентов активности в адсорбированной и объемной фазах.

С другой стороны, в системах с $\beta\gamma$, сильно отличными от единицы, основное влияние на вид кривой эффективной адсорбции будет иметь величина адсорбционного потенциала, и такая система будет мало чувствительна к особенностям свойств адсорбированной фазы. Их исследование может представлять больший интерес для изучения свойств адсорбента, а не адсорбата; поэтому в нашей работе наиболее полно был исследован первый тип систем.

Кривая эффективной адсорбции в основном характеризуется положением и величиной ее максимума.

Перейдем к анализу влияния свойств адсорбата и адсорбента на эти две основные величины. Сопоставление полученных при этом результатов с опытными данными позволит нам сделать выводы о состоянии и особенностях адсорбированной фазы.

I. Случай $\beta\gamma$, близкого к единице

Точный расчет эффективной адсорбции на основании опытных характеристических кривых и свойств бинарной системы не может быть выполнен в аналитическом виде. Ряд вычислений приходится делать графическим путем. При этом не получается простого аналитического выражения для эффективной адсорбции в зависимости от констант, характеризующих адсорбент и адсорбат.

Величина эффективной адсорбции при точном расчете получается путем суммирования ее значений в каждом месте адсорбционного пространства по всему объему. Для анализа удобнее, однако, рассматривать не эту суммарную величину, а эффективную адсорбцию в данном месте адсорбционного объема. Качественные выводы, полученные при этом, будут справедливы и для суммарной кривой эффективной адсорбции. Для количественных оценок мы будем пользоваться средним значением адсорбционного потенциала. Несколько проведенных нами точных расчетов показывают, что при этом получаются и количественно близкие результаты.

Важными характеристиками кривой эффективной адсорбции является положение и величина ее максимума. Эти характеристики зависят от свойств адсорбента и адсорбата.

Ранее одним из нас [7] был рассмотрен случай адсорбции из идеального раствора при $\gamma=1$.

При этом были получены следующие выражения для $a_{эфф}$ и местоположения максимума N_m

$$a_{эфф} = \frac{K(c-1)N_{01}(1-N_{01})}{1-N_{01}+N_{01}c} \tag{5}$$

$$N_m = \frac{1}{\sqrt{c}+1}, \tag{6}$$

где $K = \frac{v_m}{v}$; v_m — объем адсорбционного пространства с данным значением адсорбционного потенциала, v — объем моля смеси, N_{01} — молярная доля 1-го компонента в растворе и

$$c = \exp\frac{A_1}{RT}(1-\beta\gamma).$$

Приведенные выше выражения (5) и (6) получены в предположении, что свойства адсорбированной и объемной фаз идентичны.

Отсюда для величины эффективной адсорбции в точке максимума $a_{эфф}^{max}$ получаем

$$a_{эфф}^{max} = \frac{K(c-1)}{(\sqrt{c}+1)^2}. \tag{7}$$

В интересующем нас случае c близкого к единице, уравнения (6) и (7) дают

$$a_{эфф}^{max} \cong \frac{K}{4}\frac{A_1}{RT}(1-\beta\gamma), \tag{8}$$

$$N_{max} = 0{,}5 \tag{9}$$

Из уравнения (8) видно, что в этом случае величина эффективной адсорбции линейно зависит от емкости адсорбента, средней величины потенциала и значения $1-\beta\gamma$. При $\beta\gamma$, близких к единице, малые отклонения в $\beta\gamma$ очень сильно влияют на величину $a_{эфф}$. Таким образом, незначительные ошибки при определении β резко сказываются на значении $a_{эфф}$. Например, ошибка в β на 0,02 изменяет эффективную адсорбцию в три раза. При этом изменение эффективной адсорбции больше чем его изменение, вызываемое переходом от одного угля к другому.

Следовательно, величина эффективной адсорбции неудобна при сопоставлении теории и опыта. Поэтому при обсуждении опытного материала и его теоретической интерпретации мы будем пользоваться величиной N_{max}, как основной характеристикой.

Из выражений (6) и (9) видно, что положение максимума кривой (N_{max}) при c близких к единице в первом приближении не зависит от c, а, следовательно, от сорта угля. Максимум эффективной адсорбции в этом случае всегда должен лежать вблизи молярной доли 0,5. Из уравнения $N_{max} = \frac{1}{\sqrt{c}+1}$ ясно, что N_m может сильно отличаться от 0,5 при $c \gg 1$. Наши опыты с тремя системами, для которых c близко к единице показывают, что максимум кривой эффективной адсорбции лежит вблизи молярной доли 0,2 и мало зависит от сорта адсорбента. Такое смещение максимума адэкватно ранее указанной в литературе [7] закономерности, согласно которой особенно сильно адсорбируется компонент, по отношению к которому раствор разбавлен.

Из изложенного выше следует, что экспериментальный материал по адсорбции из растворов противоречит теории Поляни, которая отождествляет адсорбированную фазу с обычной.

Всякое объяснение особенностей кривой эффективной адсорбции, основанное на предположении о наличии отдельных центров, по-разному адсорбирующих компоненты смеси, несовместимо с фактом независимости N_m от природы адсорбента.

Ниже будет показано, что в рамках потенциальной теории рассмотренные закономерности могут быть объяснены при предположении, что в адсорбированном растворе имеют место отрицательные отклонения в активностях по сравнению с объемной фазой.

Действительно, при симметричных отрицательных отклонениях от закона Рауля в адсорбированном растворе, при c, равном единице, будет иметь место положительная адсорбция обоих компонентов из разбавленных растворов, ибо эти отклонения будут более значительны только для вещества, находящегося в сравнительно малой концентрации. При $N_{01}=0{,}5$ адсорбция, обязанная отрицательным отклонениям, равняется нулю. Наложение адсорбционного поля будет усиливать адсорбцию одного из компонентов смеси и в результате мы можем получить смещение максимума кривой эффективной адсорбции в сторону компонента, имеющего большую величину A/v.

Покажем теперь, что, принимая гипотезу об отрицательных отклонениях, мы можем правильно описать форму опытной кривой эффективной адсорбции. Рассмотрим простейший случай адсорбции из идеального раствора, при $\gamma=1$. Для описания отклонений в адсорбированном растворе ограничимся первым членом в уравнении Маргулеса. Тогда

$$b_1=x_1\, e^{\alpha x_2^2}, \tag{10}$$

$$b_2=x_2\, e^{\alpha x_1^2}, \tag{11}$$

где x_1 и x_2 — состав, а b_1 и b_2 — активности в адсорбированной фазе.

Из уравнений (4), (10) и (11) получаем:

$$\frac{x_1}{1-x_1}\, e^{\alpha\,(x_2-x_1)}=\frac{N'_{01}}{1-N'_{01}}\, c. \tag{12}$$

Для вычисления значения α, дающего максимум эффективной адсорбции при молярной доле $N'_{01}=0{,}2$, удобно сначала найти связь между составами адсорбированной и объемной фаз, отвечающими экспериментальной точке кривой. Логарифмируя уравнение (12) и дифференцируя его по N_{01}, получим

$$\frac{\partial \ln x}{\partial N_{01}}\left(1+\frac{x_1}{1-x_1}-2x_1\alpha\right)=\frac{1}{N'_{01}\,(1-N'_{01})}. \tag{13}$$

С другой стороны, из выражения для эффективной адсорбции:

$$a_{\text{эфф}}=n_0\,(x_1-N'_{01}), \tag{14}$$

где n_0 — общее число молей на адсорбенте. После дифференцирования получим для точки максимума кривой следующее соотношение:

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial N'_{01}}=\frac{1}{x_1}. \tag{15}$$

Подставив уравнение (15) в уравнение (13), получим:

$$x_1\,(1-x_1)=\frac{N'_{01}\,(1-N'_{01})}{1+2\alpha N'_{01}\,(1-N'_{01})}. \tag{16}$$

Уравнение (16) дает соотношение между составами адсорбированной и объемной фаз в точке максимума. Оно содержит α, которое мы должны определить.

Представляя в уравнения (16) и (12) значения $N_m=0{,}2$ и $c=1{,}2$, получаем систему уравнений для определения α:

$$\frac{x_1}{1-x_1}\, e^{\alpha(1-2x_1)}=0{,}3; \tag{17}$$

$$x_1(1-x_1)=\frac{0{,}16}{1+0{,}32\alpha}. \tag{18}$$

Эти уравнения решались нами графически. Отрицательным отклонениям отвечает отрицательный корень уравнений. Было найдено, что $\alpha=-0{,}45$. Для построения кривой эффективной адсорбции мы находим значение x_1, по уравнению (12)

$$\frac{x_1}{1-x_1}\, e^{\alpha(1-2x_1)}=\frac{N'_{01}}{1-N'_{01}}\, c,$$

для данного значения N_{01} решая его графически. На рис. 13 кривая *I*

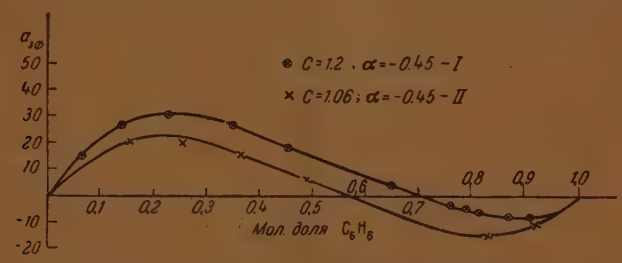


Рис. 13. C_6H_6— CCl_4, теоретический расчет $a_{эфф}$ при переменных c

представляет рассчитанную нами кривую эффективной адсорбции при $c=1{,}2$ и $\alpha=-0{,}45$.

(Значение для c выбрано на основании характеристических кривых для C_6H_6 и CCl_4.) Вид этой кривой на фиг. 13 вполне отвечает виду опытных кривых эффективной адсорбции системы с $\beta\gamma$, близкими к единице на разных адсорбентах.

При изменении природы адсорбента возможно некоторое изменение величины отрицательных отклонений. Однако даже большие изменения в величине α не дают резких отклонений в местоположении максимума теоретических кривых эффективной адсорбции. Нами были проведены подсчеты для α, изменяющегося от 0 до —2, при постоянном значении $c=1{,}2$. Результаты расчетов представлены графически на рис. 14.

Мы видим, что при изменении α от —0,2 до —0,6, т. е. в три раза, место максимума смещается от 0,215 до 0,3 (кривые *3*—*7*).

Таким образом, изменение величины отрицательных отклонений в адсорбированной фазе при переходе от одного адсорбента к другому не сильно влияет на положение максимума кривой.

Как указывалось выше, при отсутствии отрицательных отклонений ($\alpha=0$) изменение c вблизи значения, равного единице, не сказывается на положении максимума кривой эффективной адсорбции.

На рис. 13 представлены кривые эффективной адсорбции, рассчитанные при $\alpha=-0{,}45$, и двух значениях c, равных 1,06 и 1,2. Из рисунка видно, что и в этом случае положение максимума нечувствительно к величине c.

Изложенное объясняет опытный факт независимости положения максимума кривой эффективной адсорбции от сорта адсорбента. Таким образом, гипотеза об отрицательных отклонениях охватывает все опытные факты, относящиеся к адсорбции из растворов систем с $\beta\gamma$, близким к единице.

II. Системы с $\beta\gamma$, отличными от единицы

В качестве систем с $\beta\gamma$, отличными от единицы, мы исследовали адсорбцию из растворов бензол — гептан и четыреххлористый углерод — гептан.

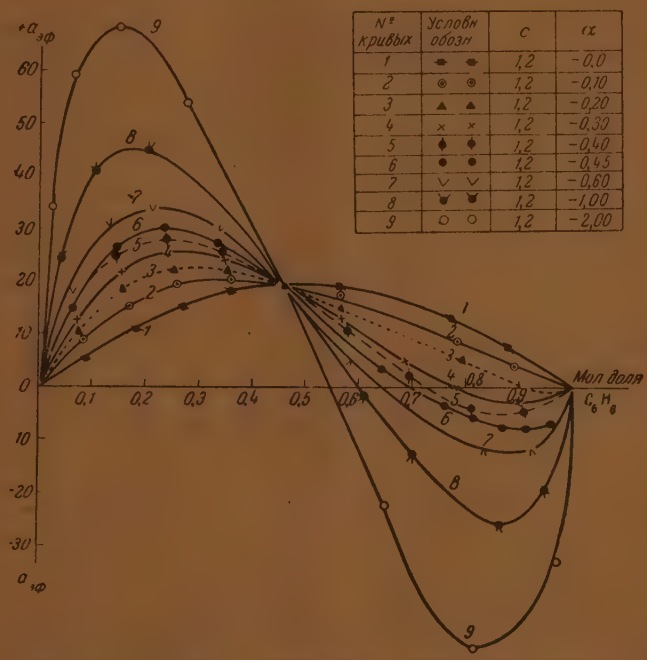


Рис. 14. C_6H_6— CCl_4, теоретический расчет при $c=1,2$, α — переменная

Кривые эффективной адсорбции, рассчитанные при $\alpha=0$, что отвечает теории Поляни, представлены сплошными линиями на рис. 15 и 16. Величина c была оценена по поляризуемости компонентов и принята равной 2,3 для первой системы и 2,03—для второй.

Сопоставление с опытными кривыми (пунктирные линии) эффективной адсорбции показывает, что теория в этом случае правильно передает местоположение максимума опытных кривых. В данном случае значение c недостаточно велико для того, чтобы заметно сместить максимум эффективной адсорбции; с другой стороны, влияние c на состав адсорбированной фазы в этом случае много сильнее, чем влияние различия свойств адсорбированной и объемной фаз.

Следовательно, в этом случае нельзя ожидать смещения максимума кривой эффективной адсорбции, обязанного особенностям физического состояния адсорбированного раствора. Рис. 17 вполне подтверждает сказанное. На этом рисунке представлена кривая, вычисленная при $c=2,3$ и предположении отрицательного отклонения в поверхностном слое.

Таким образом, как указывалось выше, системы с $\beta\gamma$, отличными от единицы, мало пригодны для качественных выводов об отличительных

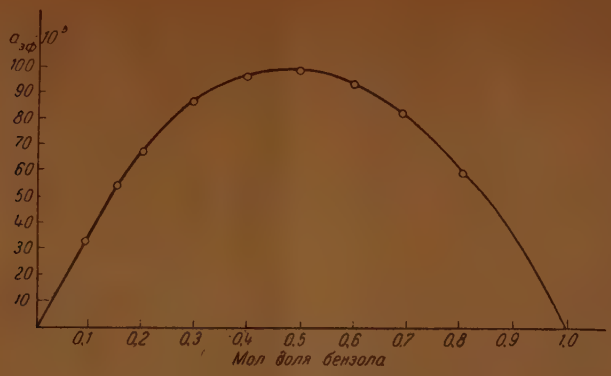


Рис. 15. C_6H_6— C_7H_{16}, теоретический расчет $\alpha = -0,3$

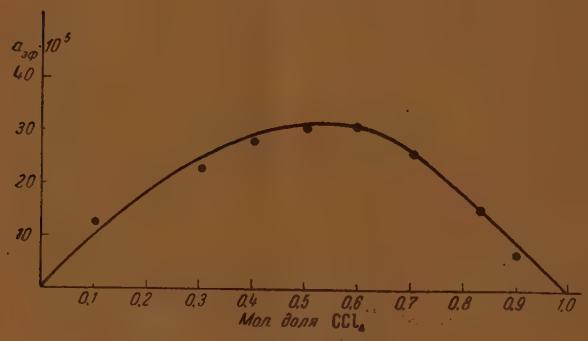


Рис. 16. CCl_4— C_6H_{12}, теоретический расчет

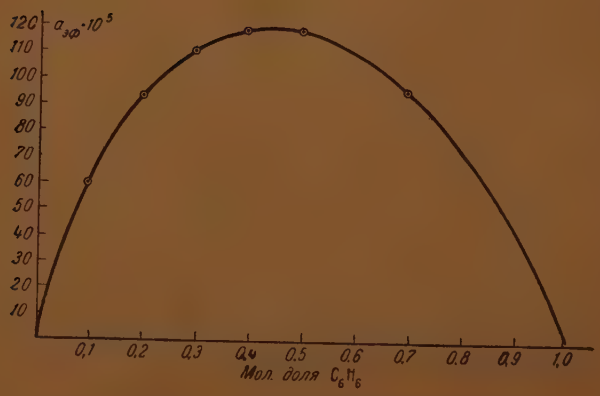


Рис. 17. C_6H_6— C_7H_{16}, теоретический расчет $a_{эфф}$

особенностях адсорбированной фазы и не могут служить, в частности, для проверки теории Поляни. С другой стороны, для таких систем на основе теории Поляни могут быть сделаны правильные предсказания о величине адсорбции из растворов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована адсорбция из растворов бензола и четыреххлористого углерода на семи адсорбентах (сахарный, бакелитовый, березовый и антрацитовый угли, силикагель, асканит и гопкалит). Показано, что во всех случаях максимум эффективной адсорбции лежит при молярной доле бензола, близкой к 0,2.

2. Исследована адсорбция из растворов бензол—циклогексан и четыреххлористый углерод — циклогексан на трех адсорбентах (угли и силикагель). Показано, что и в этих случаях максимум эффективной адсорбции всегда находится около молярной доли 0,2 первого из названных компонентов.

3. Независимость положения максимума от сорта адсорбента, найденная на опыте для системы с $\beta\gamma$, близким к единице, приводит к гипотезе об отрицательных отклонениях от закона Рауля в адсорбированной фазе. Показано, что эта гипотеза позволяет правильно описать вид кривой эффективной адсорбции для этих случаев.

4. Показано, что системы с $\beta\gamma$, далекими от единицы, не могут служить для изучения особенностей физического состояния адсорбированной фазы. Отклонения в свойствах адсорбата от свойств объемной фазы в этих случаях не влияет существенно на вид кривой эффективной адсорбции. Вследствие этого теория Поляни правильно предсказывает кривую эффективной адсорбции для этих систем.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
23. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим., 18, 214, 1944.
2. Е. П. Чернева, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим., 21, 1403, 1947.
3. A. Weissberger a. E. Proskauer, 157, 1935.
4. Heymann u. Boye, Kolloid. Z., 63, 159, 1933.
5. Guggenheim a. Adam, Proc. Roy. Soc., A, 139, 218, 1933.
6. А. В. Киселев, Acta Physicochimica URSS, 20, 947, 1947.
7. А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим., 12, 11, 1938.

ВЛИЯНИЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ РАСТВОРОВ

М. Товбин и Е. Шлосберг

Вопросу о влиянии мономолекулярных слоев на скорость испарения жидкостей посвящено значительное количество работ.

Впервые Хедерстренд [1] показал, что пленки олеиновой и пальмитиновой кислот и сапонина не влияют на скорость испарения воды в токе воздуха. Хедерстренд пришел к выводу, что скорость испарения жидкости буславливается лишь диффузионными процессами и поэтому не изменяется в присутствии адсорбционных слоев. Этот вывод был далее подвергнут ритике Райдилом [2], который нашел, что при больших скоростях испарения мономолекулярные пленки могут значительно тормозить процесс.

Уменьшение скорости испарения, вызываемое пленкой, как показал Райдил, возрастает при увеличении ее поверхностного давления.

Значительное влияние мономолекулярных слоев на скорость испарения жидкостей наблюдали Пупко и Проскурнин [3], Баранаев [4], Хейнман [5] и др.

Баранаев считает, что при средних расстояниях между молекулами конденсированных пленках они вообще непроходимы для пара. Испарение жидкости, находящейся под пленкой, происходит, по его мнению, лишь тогда, когда благодаря флуктуациям плотности пленки в ней образуются разрывы. Влияние пленки на скорость испарения поэтому должно зависеть от ее механических свойств. Этот вопрос изучался Глазовым [6—8], который пришел к выводу, что значительное влияние на скорость испарения могут оказывать лишь пленки, достаточно вязкие, и в то же время достаточно подвижные для быстрого «залечивания» образующихся местных разрывов.

Ряд работ был посвящен изучению влияния мономолекулярных слоев на скорость испарения растворов летучих веществ.

Так, Белл [9] показал, что адсорбционные слои трихлоруксусной кислоты заметно уменьшают скорость испарения хлора из раствора в четыреххлористом углероде.

Ребиндер и Венстрем [10], изучая испарение углекислого газа из пересыщенных водных растворов, показали, что поверхностно-активные вещества значительно уменьшают скорость процесса, причем наибольший эффект совпадает с максимумом стабилизирующего действия пленки.

И. Лангмюр и Д. Лангмюр [11] нашли, что мономолекулярные пленки резко уменьшают скорость испарения эфира из насыщенных водных растворов. Они показали, что поверхностные слои раствора эфира в воде находятся в постоянном колебательном движении. В связи с этим в растворе возникают вертикальные конвекционные токи, в результате которых к поверхности постоянно подводятся свежие порции насыщенного раствора эфира. Мономолекулярные пленки прекращают вибрацию поверхности и, таким образом, препятствуют возникновению конвекционных токов, что и приводит к значительному уменьшению скорости испарения.

Развивая эти взгляды Лангмюра, Скляренко и Баранаев [12] отмечают, что мономолекулярные слои могут оказывать значительное влияние лишь на скорость испарения поверхностно-активных веществ. Этот вывод был подтвержден далее экспериментально [13, 14].

В большинстве цитированных работ изучалось влияние мономолекулярных слоев на скорость испарения лишь одного компонента раствора, но, как нам кажется, представляет интерес одновременно исследовать влияние адсорбционных слоев на скорость испарения обоих компонентов раствора. С этой целью нами и была поставлена работа по изучению кинетики испарения водных растворов аммиака.

Методика работы

Прибор, примененный нами для определения скорости испарения, схематически изображен на рис. 1.

В маленький кристаллизатор (площадью в 11,31 см²) наливали 5 мл раствора аммиака определенной концентрации, после чего кристаллизатор взвешивался на аналитических весах и помещался на подставке *B* в широкую шоттовскую воронку *C*, через которую с постоянной скоростью пропускался воздух. Воздух предварительно высушивался серной кислотой. Температура воздуха контролировалась термометром *T*. Все опыты проведены при температуре 20±1°С. Скорость воздуха измерялась при помощи реометра. Воздух из воронки *C* проходил через промывалку, в которую наливался определенный объем 0,1 *N* раствора серной кислоты, и далее — через контрольную промывалку, содержавшую небольшой объем слабо подкисленного разбавленного раствора метилоранжа.

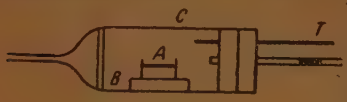


Рис. 1. Схема установки

После окончания опыта (продолжительность которого колебалась от 5 до 20 мин. в зависимости от концентрации NH_3 в растворе и скорости воздуха) кристаллизатор *A* вновь взвешивался. Остаток кислоты в промывалке оттитровывался раствором щелочи и по количеству связанной H_2SO_4 вычислялась скорость испарения аммиака. Зная количество испарившегося аммиака и общую убыль веса раствора, можно было рассчитать и скорость испарения воды. При такой постановке опытов получались достаточно хорошо воспроизводимые результаты.

Максимальные расхождения между параллельными определениями скорости испарения аммиака обычно не превышали 5—6%*. Несмотря на это, мы всегда ставили от 3 до 5 параллельных измерений и во всех последующих таблицах и рисунках приводим средние значения скорости испарения *v*.

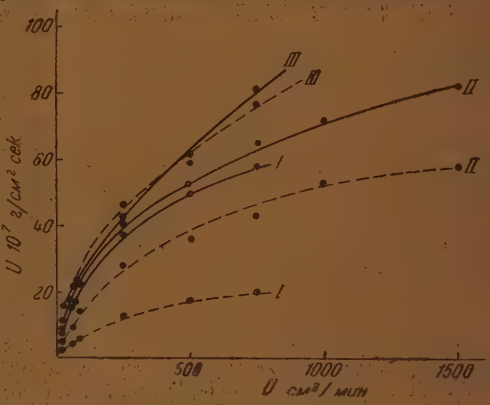


Рис. 2. Кинетика испарения растворов аммиака при различной скорости воздуха: —— скорость испарения аммиака, ——— скорость испарения воды

В первой серии опытов была изучена зависимость скорости испарения аммиака и воды из растворов различной концентрации от скорости воздуха *u*.

Результаты этих опытов приведены на рис. 2 и 3.

Скорость испарения обоих компонентов раствора примерно пропорциональна $U^{0,5}$ (что согласуется с литературными данными [15]), причем коэффициент пропорциональности возрастает при увеличении концентрации аммиака в растворе. Зависимость скоростей испарения воды и аммиака от концентрации раствора изображена на рис. 3.

Скорость испарения воды несколько возрастает при увеличении концентрации NH_3 в растворе. Скорость же испарения аммиака линейно зависит от его концентрации. При этом наклон прямых возрастает при увеличении скорости воздуха.

* Расхождения между параллельными измерениями скорости испарения воды достигали 7—9%.

Такой характер кривых можно было предвидеть на основании теоретических соображений. Одним из нас было показано [16], что в первом приближении скорости испарения вещества из растворов должны удовлетворять уравнениям:

$$\frac{v^{c_1}_{u_2}}{v^{c_1}_{u_1}} = \frac{v^{c_2}_{u_1}}{v^{c_2}_{u_2}} = \text{const}, \tag{1}$$

$$\frac{v^{c_1}_{u_1}}{v^{c_2}_{u_1}} = \frac{v^{c_1}_{u_2}}{v^{c_2}_{u_2}} = \text{const}, \tag{2}$$

где v^c_u — означает скорость испарения вещества из раствора с концентрацией c при скорости воздуха u.

Уравнение (1) показывает, что отношение скоростей испарения вещества из раствора при двух значениях u не должно зависеть от концентрации раствора.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, этот вывод достаточно хорошо подтверждается экспериментально.

Согласно уравнению (2), отношение скоростей испарения вещества из двух растворов различных концентраций не должно зависеть от скорости воздуха.

Результаты проверки этого уравнения приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, уравнение (2) также удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

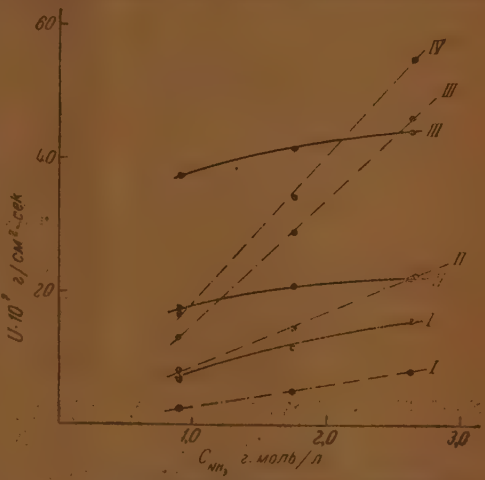


Рис. 3. Зависимость скорости испарения от концентрации раствора: ———— скорость испарения аммиака, ——скорость испарения воды

Опыты по изучению влияния мономолекулярных слоев на скорость испарения аммиака и воды проводились следующим образом.

Таблица 1

Концентрация NH_3 в моль/л	$\frac{v_{75}}{v_{25}}$	$\frac{v_{250}}{v_{25}}$	$\frac{v_{250}}{v_{75}}$	$\frac{v_{500}}{v_{25}}$
0,9	2,68	5,32	1,98	6,96
1,75	2,66	5,31	1,99	6,22
2,64	2,60	5,60	2,08	6,92
Среднее . .	2,65	5,41	2,02	6,70

Мономолекулярные слои получались путем нанесения на испаряющую поверхность мельчайшей капельки поверхностно-активного вещества, либо путем нанесения определенного количества раствора поверхностно-активного вещества в бензоле. В качестве поверхностно-активных веществ

Таблица 2

v в см³/мин	$\frac{v^C = 1,75}{v^C = 0,9}$	$\frac{v^C = 2,64}{v^C = 0,9}$	$\frac{v^C = 2,64}{v^C = 1,75}$
25	2,16	3,20	1,48
50	2,11	3,26	1,55
75	2,15	3,33	1,55
250	2,16	3,48	1,61
500	1,93	3,18	1,65

применялись октиловый и цетиловый спирты, октил ацетат, мазут и олеиновая кислота. При исследовании влияния пленок мы всегда предварительно ставили несколько измерений скорости испарения чистой поверхности (свободной от пленки) и лишь потом определяли скорость испарения поверхности, покрытой пленкой.

В табл. 3 приведены результаты опытов с пленками октилового спирта.

Таблица 3

Влияние пленок октилового спирта на скорость испарения водных растворов аммиака

Скорость воздуха в см³/мин.	t° воздуха	Продолжительность опыта в мин.	Концентрация NH_3, в г/моль/л	$v_{H_2O} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$			$v_{NH_3} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$		
				без пленки	с пленкой	изменение в %	без пленки	с пленкой	изменение в %
25	20,2	20	0,88	—	—	—	2,4	2,1	—12,5
50	20,2	»	»	—	—	—	4,6	3,9	—15,2
75	20,1	»	»	—	—	—	6,3	5,9	— 6,3
250	20,0	10	»	42,2	45,2	+7,1	13,1	13,5	+ 3,1
500	20,1	»	»	55,9	54,4	—2,7	15,7	15,6	— 0,6
750	20,3	»	»	63,2	58,3	—7,8	19,3	19,6	+ 1,6
25	20,3	20	1,8	—	—	—	5,0	4,0	—20,0
50	20,1	»	»	—	—	—	9,3	9,2	— 1,1
75	20,4	»	»	—	—	—	12,6	10,4	—17,5
250	20,5	10	»	42,5	42,1	—0,9	27,8	28,0	+ 0,7
500	20,2	»	»	57,9	53,8	—7,1	35,4	34,5	— 2,5
750	20,6	»	»	61,4	61,0	—0,7	40,4	41,2	+ 2,0
25	20,2	20	2,6	—	—	—	14,6	12,9	—11,7
75	20,3	»	»	—	—	—	19,9	16,9	—15,1
250	20,7	10	»	42,6	43,9	+3,1	47,6	47,6	+ 0,0
500	20,3	»	»	52,3	50,7	—3,1	55,0	54,5	— 0,9
750	20,8	5	»	78,4	84,8	+7,4	75,1	66,4	—11,6

Как видно из табл. 3, мономолекулярные слои октилового спирта совершенно не влияют на скорость испарения воды. Скорость испарения аммиака несколько уменьшается пленкой (и то лишь при небольших скоростях воздуха).

Следующая серия опытов была поставлена с пленками октилацетата (табл. 4).

Пленки октилацетата незначительно уменьшают скорость испарения аммиака, причем относительное уменьшение скорости испарения, вызываемое пленкой, возрастает при увеличении концентрации аммиака в растворе.

Таблица 4

Влияние пленок октилацетата на скорость испарения аммиака

Скорость воздуха в см³/мин.	t° воздуха	Продолжительность опыта в мин.	Концентрация в NH_3 г/моль / л	$v_{NH_3} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$		
				без пленки	с пленкой	изменение в %
25	20,2	20	0,90	2,4	2,2	— 8,3
50	20,2	»	»	4,6	4,3	— 6,5
75	20,0	»	»	6,5	5,8	—10,8
250	20,9	15	»	13,2	11,7	—11,4
500	20,4	10	»	17,9	15,6	—12,9
750	20,1	»	»	19,9	18,6	— 6,5
25	20,4	20	1,81	5,3	4,4	—17,0
50	20,2	»	»	10,4	9,3	—10,6
75	20,1	»	»	13,2	11,5	—12,9
250	20,3	10	»	29,2	25,0	—14,5
500	20,2	»	»	37,8	32,1	—15,1
750	20,6	»	»	43,0	38,2	—11,2
25	20,2	20	2,70	7,6	6,2	—18,4
50	20,0	»	»	15,3	13,0	—15,0
75	20,3	»	»	22,1	20,7	— 6,3
250	20,0	10	»	47,6	34,5	—27,5
500	20,5	»	»	61,6	51,8	—15,9
750	20,2	»	»	74,4	61,6	—17,2

Таблица 5

Влияние пленок олеиновой кислоты на скорость испарения водных растворов аммиака

Скорость воздуха в см³/мин.	t° воздуха	Продолжительность опыта в мин.	Концентрация NH_3 в г/моль/л	$v_{H_2O} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$			$v_{NH_3} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$		
				без пленки	с пленкой	изменение в %	без пленки	с пленкой	изменение в %
25	20,6	20	1,80	10,2	10,4	+ 2,0	6,0	6,2	+ 3,3
75	20,2	»	»	13,9	12,4	—10,8	13,6	11,8	—13,2
250	20,0	10	»	42,4	37,2	—12,3	27,9	21,6	—22,6
750	20,0	»	»	56,2	53,9	— 4,1	40,4	28,6	—29,2
1500	19,8	5	»	86,4	89,9	+ 4,1	57,7	40,0	—30,9
2500	19,6	»	»	120,0	119,3	— 0,6	74,9	46,4	—38,1

Значительно более сильное влияние на скорость испарения оказывают пленки остальных исследованных веществ.

Как видно из табл. 5 пленки олеиновой кислоты почти не влияют на скорость испарения воды. Скорость испарения аммиака заметно уменьшается в присутствии пленки. При этом относительное замедление возрастает с увеличением скорости воздуха. Зависимость относительного уменьшения скорости испарения аммиака от скорости воздуха приведена на рис. 4.

В табл. 6 приведены результаты опытов с пленками мазута. Эти пленки изменяют как скорость испарения воды, так и скорость испарения аммиака. Как и в предыдущем случае, относительное замедление испарения, вызы-

Таблица 6

Влияние пленок мазута на скорость испарения водных растворов аммиака

Скорость воздуха в см³/мин.	t° воздуха	Продолжительность опыта в мин.	Концентрация NH_3 в г/моль/л	$v_{H_2O} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$			$v_{NH_3} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$		
				без пленки	с пленкой	изменение в %	без пленки	с пленкой	изменение в %
25	20,2	20	0,9	8,0	6,3	—21,2	2,5	2,0	—20,0
50	19,6	»	»	13,3	10,8	—18,8	4,6	3,6	—21,7
75	19,2	»	»	17,4	13,0	—25,3	6,7	3,2	—52,2
250	20,4	10	»	37,4	24,6	—34,2	13,3	5,3	—60,1
500	20,0	»	»	49,7	29,3	—41,0	17,4	7,1	—59,2
750	20,3	»	»	57,8	36,3	—37,3	19,4	8,2	—57,7
25	19,2	20	1,75	11,5	9,1	—20,9	5,4	4,0	—26,0
50	19,7	»	»	15,4	12,4	—19,5	9,7	6,4	—34,0
75	19,5	»	»	21,3	14,8	—30,5	14,4	8,2	—43,0
250	19,5	10	»	41,4	20,1	—51,4	28,7	8,2	—71,4
500	19,9	»	»	52,5	16,3	—69,0	33,6	8,1	—75,9
750	20,6	»	»	65,0	27,4	—57,8	43,3	7,2	—83,3
1000	20,0	5	»	71,8	32,9	—54,0	52,9	10,5	—80,2
1500	19,2	»	»	81,8	49,4	—39,5	56,8	14,8	—73,9
2500	20,0	»	»	120,8	57,0	—52,6	74,6	27,3	—63,4
25	20,3	20	2,64	16,2	10,6	—34,6	8,0	5,5	—31,2
50	20,2	»	»	17,7	14,9	—15,8	15,0	9,0	—40,0
75	20,5	»	»	22,1	18,2	—17,6	22,3	9,9	—55,6
250	20,0	10	»	44,2	27,6	—37,6	46,4	15,7	—66,2
500	20,2	»	»	50,7	29,8	—60,9	55,4	17,8	—67,9
750	20,7	5	—	81,4	38,1	—53,2	76,8	19,1	—75,1

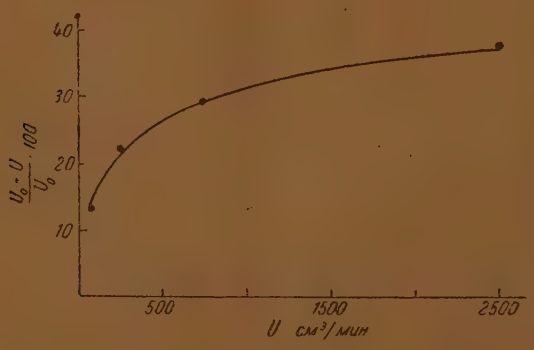


Рис. 4. Влияние пленки олеиновой кислоты на скорость испарения аммиака

ваемое пленкой, возрастает с увеличением скорости воздуха, достигая некоторого предельного значения. При дальнейшем увеличении скорости воздуха относительное замедление начинает несколько падать, что, повидимому, объясняется возникновением местных разрывов пленки мазута.

Аналогичные результаты были получены в опытах с пленками цетилового спирта (табл. 7)

Таблица 7

Влияние пленок цетилового спирта на скорость испарения водных растворов аммиака

...ха в см³/мин.	t° воздуха	Продолжительность опыта в мин.	Концентрация NH_3 в г/моль/л	$v_{H_2O} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$			$v_{NH_3} \cdot 10^7 \frac{г}{см^2 \cdot сек.}$		
				без пленки	с пленкой	изменение в %	без пленки	с пленкой	изменение в %
50	20,1	10	1,80	44,2	40,9	— 7,5	32,1	23,9	—25,6
50	20,0	»	»	59,5	54,4	— 8,6	38,8	25,9	—33,2
00	20,2	5	»	92,8	77,0	—17,0	60,1	31,5	—47,6
00	20,1	»	»	113,9	80,5	—29,3	72,4	35,6	—50,8

Выводы

1. Изучена кинетика испарения водных растворов аммиака в токе здуха.

2. Скорость испарения воды незначительно увеличивается при возрастании концентрации аммиака в растворе. Скорость испарения аммиака нейно зависит от его концентрации в растворе.

3. Для скорости испарения аммиака из водных растворов достаточно рошо оправдываются соотношения:

$$\frac{\rho^{c_1}_{u_1}}{\rho^{c_2}_{u_1}} = \frac{\rho^{c_1}_{u_2}}{\rho^{c_2}_{u_2}} = \text{const}$$

$$\frac{\rho^{c_1}_{u_1}}{\rho^{c_2}_{u_1}} = \frac{\rho^{c_1}_{u_2}}{\rho^{c_2}_{u_2}} = \text{const},$$

е ρ^c_u — скорость испарения аммиака из раствора с концентрацией c и скорости воздуха u.

4. Исследовано влияние пленок поверхностно-активных веществ на орость испарения водных растворов аммиака.

5. Пленки поверхностно-активных веществ в различной мере уменьшают скорость испарения воды и аммиака.

6. Относительное замедление скорости испарения аммиака, вызываемое пленкой, обычно возрастает при увеличении скорости воздуха, а также и увеличении концентрации аммиака в растворе.

Академия Наук УССР
Институт гидробиологии
Химический отдел
Киев

Поступила
31. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

G. Hedestrand, Journ. Phys. chem., 28, 1245, 1924.
E. Rideal, ibid., 29, 1585, 1925.
С. Пупко и М. Проскурнин, Журн. физ. хим., 4, 523, 1933.
М. Баранаев, Журн. физ. хим., 9, 69, 1937.

5. А. Хейнман, ibid., **14**, 118, 1940.
6. Н. Глазов, ibid., **13**, 840, 1939.
7. Н. Глазов, ibid., **13**, 1642, 1939.
8. Н. Глазов, ibid., **11**, 484, 1938.
9. R. Bell, Journ. Phys. Chem., **33**, 99, 1929.
10. P. Rehbinder u. E. Wenström, Koll. ZS., **53**, 145, 1930.
11. I. Langmuir a. D. Langmuir, Journ. Phys. Chem., **31**, 1719, 1927.
12. С. Скляренко и М. Баранаев, Журн. физ. хим., **12**, 271, 1938.
13. С. Скляренко, М. Баранаев и К. Межуева, **14**, 839, 1940.
14. С. Скляренко, М. Баранаев и К. Межуева, **18**, 447, 1944.
15. Jablczyński a. Przemski, Journ. chimie phys., **10**, 241, 1912.
16. М. Товбин, Исследование в области кинетики гетерогенных процессов, Диссертация, Киев, 1944.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ВЫСАЛИВАНИЕ АМИЛОВОГО СПИРТА

П. И. Лебедь

При введении электролитов в растворы поверхностно-активных веществ происходит понижение поверхностного натяжения. На это явление первые указал Зейт [1]. Дальнейшее изучение этого вопроса позволило еменченко и его сотрудникам [2] открыть и исследовать ряд новых закономерностей. Среди них наиболее интересно явление буферности, состоящее в том, что поверхностное натяжение трехкомпонентной системы растворитель — поверхностно-активное вещество — электролит не зависит т концентрации электролита.

Цель данной работы состоит в изучении влияния различных электролитов на высаливание амилового спирта из водных растворов при разных температурах и химических потенциалах.

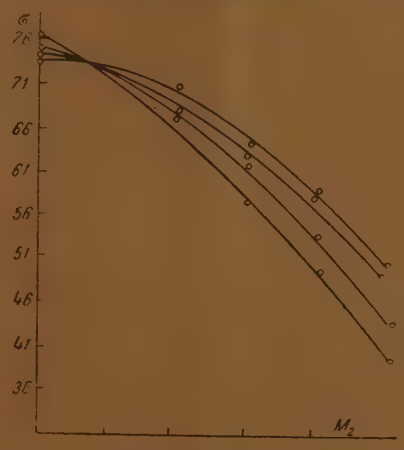


Рис. 1. Поверхностное натяжение системы LiCl при 0°

В качестве электролитов были взяты химически чистые соли LiCl, NaCl и KCl, полученные из Гослаборснабжения. Амиловый спирт имел очку кипения 137° и коэффициент рефракции в свете натрия 1,413; химически чистая вода имела коэффициент рефракции 1,334.

Исследованию подверглись водные растворы амилового спирта с концентрациями в 0,00141; 0,00282; 0,00564; 0,01128; 0,02256 и 0,04512 мол/л. одержащих определенное количество того или иного электролита.

Концентрации электролитов были 0,5; 1; 2 и 3 мол/л. Всего было приготовлено 72 различных раствора.

Изучение высаливающего действия производилось путем измерения коэффициентов поверхностного натяжения по методу максимального давления пузырьков.

Измерения производились при температурах 0°, 15°, 30°, 45° и 60° точностью до 0,2° и после того, как температура устанавливалась и поддерживалась в течение 10—15 минут.

Численные значения коэффициентов поверхностного натяжения приводятся в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Поверхностное натяжение системы

$t°$	μ_3 LiCl	σ в дин./см						
		μ_2 — амилового спирта						
		0	$\mu_{0,1}$	$\mu_{0,2}$	$\mu_{0,3}$	$\mu_{0,4}$	$\mu_{0,5}$	$\mu_{0,6}$
0°	—17218,90·10⁷	76,25	74,26	73,23	71,31	65,49	59,81	51,47
»	—15653,55·10⁷	77,61	74,59	73,65	70,50	64,71	58,95	50,29
»	—13861,33·10⁷	78,28	75,19	72,19	68,21	61,77	53,72	44,13
»	—13158,05·10⁷	80,50	76,76	71,82	67,63	58,15	50,07	40,03
		0	$\mu_{15,1}$	$\mu_{15,2}$	$\mu_{15,3}$	$\mu_{15,4}$	$\mu_{15,5}$	$\mu_{15,6}$
15°	—18164,99·10⁷	74,81	71,67	70,75	68,20	62,85	57,01	48,35
»	—16513,63·10⁷	75,10	72,28	71,26	67,70	61,84	56,50	47,34
»	—14622,94·10⁷	76,86	73,80	70,75	67,19	60,06	51,92	42,25
»	—13880,82·10⁷	78,89	74,72	71,00	65,15	56,50	46,83	37,67
		0	$\mu_{30,1}$	$\mu_{30,2}$	$\mu_{30,3}$	$\mu_{30,4}$	$\mu_{30,5}$	$\mu_{30,6}$
30°	—19111,09·10⁷	71,70	69,55	68,15	65,52	60,48	54,43	46,87
»	—17373,72·10⁷	72,35	72,01	68,54	65,02	59,98	53,42	45,36
»	—15384,55·10⁷	75,10	72,43	69,09	64,01	56,95	50,40	40,82
»	—14603,69·10⁷	77,11	73,08	69,55	61,49	55,44	45,36	35,28
		0	$\mu_{45,1}$	$\mu_{45,2}$	$\mu_{45,3}$	$\mu_{45,4}$	$\mu_{45,5}$	$\mu_{45,6}$
45°	—20057,18·10⁷	69,14	67,13	65,88	63,63	59,24	53,36	46,09
»	—17233,80·10⁷	70,14	68,02	67,13	64,13	59,62	52,10	44,09
»	—16146,16·10⁷	72,89	70,64	67,38	62,62	56,11	50,10	40,58
»	—15326,96·10⁷	75,52	71,64	68,64	61,12	54,61	47,09	35,07
		0	$\mu_{60,1}$	$\mu_{60,2}$	$\mu_{60,3}$	$\mu_{60,4}$	$\mu_{60,5}$	$\mu_{60,6}$
60°	—21000,18·10⁷	66,03	64,90	63,88	62,37	59,32	54,25	48,18
»	—19092,98·10⁷	66,92	65,40	64,90	63,09	59,83	52,73	45,83
»	—16907,87·10⁷	71,54	69,71	67,43	63,88	58,30	51,71	43,09
»	—16049,83·10⁷	74,53	71,49	68,95	62,87	58,30	51,20	38,02

Обработка полученных результатов производилась по уравнению Гиббса, которое в общем виде при постоянных T и p имеет вид:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \Gamma_3 d\mu_3, \tag{1}$$

где Γ_1— адсорбция первого компонента, μ_1— его химический потенциал, и т. д.

Полагая $\Gamma_1=0$, для вычисления адсорбции из уравнения (1) получаем:

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_2}\right)_{\mu_3}. \tag{2}$$

Таблица 2

Поверхностное натяжение системы

$t°$	μ_3 NaCl	σ в дин./см						
		μ_2 — амилового спирта						
		0	$\mu_{0,1}$	$\mu_{0,2}$	$\mu_{0,3}$	$\mu_{0,4}$	$\mu_{0,5}$	$\mu_{0,6}$
0°	—17218,90·10⁷	76,27	75,00	74,09	72,31	66,68	60,43	51,93
»	—15653,55·10⁷	77,15	75,26	73,93	70,49	65,31	59,92	51,13
»	—13861,33·10⁷	78,15	76,05	73,71	68,49	62,93	57,90	48,61
»	—13158,05·10⁷	79,50	77,26	73,46	66,94	60,44	52,35	43,30
		0	$\mu_{15,1}$	$\mu_{15,2}$	$\mu_{15,3}$	$\mu_{15,4}$	$\mu_{15,5}$	$\mu_{15,6}$
15°	—18164,99·10⁷	74,11	72,79	71,77	69,73	64,13	57,52	49,88
»	—16513,63·10⁷	74,82	73,30	72,02	68,71	63,12	57,01	49,37
»	—14622,94·10⁷	76,35	74,56	72,53	67,70	61,08	55,48	46,32
»	—13880,82·10⁷	77,88	75,84	71,51	65,66	59,04	49,88	40,72
		0	$\mu_{30,1}$	$\mu_{30,2}$	$\mu_{30,3}$	$\mu_{30,4}$	$\mu_{30,5}$	$\mu_{30,6}$
30°	—19111,09·10⁷	71,67	70,56	69,80	67,03	61,49	55,44	48,38
»	—17373,72·10⁷	72,27	71,26	70,05	67,03	60,98	53,93	46,87
»	—15384,55·10⁷	74,59	73,08	71,06	66,02	59,47	53,42	44,10
»	—14603,69·10⁷	76,36	74,34	70,31	64,01	57,46	49,39	39,82
		0	$\mu_{45,1}$	$\mu_{45,2}$	$\mu_{45,3}$	$\mu_{45,4}$	$\mu_{45,5}$	$\mu_{45,6}$
45°	—20057,18·10⁷	69,13	68,28	67,63	65,13	60,12	54,61	47,09
»	—17233,80·10⁷	70,04	69,14	68,14	65,13	60,12	52,85	45,59
»	—16146,16·10⁷	72,39	71,14	68,99	65,13	59,12	51,85	43,09
»	—15326,96·10⁷	74,65	72,64	69,64	63,63	56,36	49,60	39,58
		0	$\mu_{60,1}$	$\mu_{60,2}$	$\mu_{60,3}$	$\mu_{60,4}$	$\mu_{60,5}$	$\mu_{60,6}$
60°	—21000,18·10⁷	67,43	66,92	65,91	63,88	60,33	55,26	48,16
»	—19092,98·10⁷	68,44	67,68	66,42	64,90	59,83	53,74	46,39
»	—16907,87·10⁷	70,98	69,46	68,44	65,40	59,57	53,23	44,62
»	—16049,83·10⁷	73,51	71,99	69,97	64,39	58,81	51,71	43,09

Пользуясь уравнением (2), удалось изучить зависимость σ от μ_2 при постоянном химическом потенциале соли.

Приводим численные значения химических потенциалов амилового спирта и солей (табл. 4 и 5).

На основании данных, приведенных в табл. 1—5, построены графики вида $\sigma=f(\mu_2)$, $\sigma=f(\mu_3)$ и $\sigma=f(t)$. Из графиков $\sigma=f(\mu_2)$ видно, что при постоянных температурах, давлении и химическом потенциале соли коэффициент поверхностного натяжения раствора убывает с увеличением химического потенциала спирта. Кривые $\sigma=f(\mu_2)$ (рис. 1), соответствующие различным химическим потенциалам соли, пересекаясь между собой, располагаются одна над другой в порядке возрастания μ_3. Это указывает на то, что высаливающее действие возрастает с увеличением μ_3. Точка

Таблица 3

Поверхностное натяжение системы

$t°$	μ_2 KCl	σ в дин./см						
		μ_2 — амилового спирта						
		0	$\mu_{0,1}$	$\mu_{0,2}$	$\mu_{0,3}$	$\mu_{0,4}$	$\mu_{0,5}$	$\mu_{0,6}$
0°	—17218,90·10⁷	81,25	79,75	78,80	75,70	66,61	61,76	55,7[illegible]
»	—15653,55·10⁷	81,51	80,01	78,91	74,60	65,20	59,40	52,1[illegible]
»	—13861,33·10⁷	81,62	79,60	75,40	71,42	64,40	56,60	48,1[illegible]
»	—13158,05·10⁷	83,40	81,39	78,39	69,05	62,07	54,03	45,11
		0	$\mu_{15,1}$	$\mu_{15,2}$	$\mu_{15,3}$	$\mu_{15,4}$	$\mu_{15,5}$	$\mu_{15,6}$
15°	—18164,99·10⁷	78,89	77,62	76,60	73,80	64,39	58,73	51,92
»	—16513,63·10⁷	79,40	77,87	76,95	73,05	67,19	57,01	47,34
»	—14622,94·10⁷	80,93	78,64	77,62	71,26	64,64	54,46	44,03
»	—13880,82·10⁷	81,95	79,40	76,60	68,71	61,08	51,92	42,77
		0	$\mu_{30,1}$	$\mu_{30,2}$	$\mu_{30,3}$	$\mu_{30,4}$	$\mu_{30,5}$	$\mu_{30,6}$
30°	—19111,09·10⁷	75,85	74,77	73,08	71,57	66,02	56,45	48,38
»	—17373,72·10⁷	76,61	75,60	74,64	70,56	65,02	54,94	45,86
»	—15384,55·10⁷	79,13	77,37	75,34	70,16	63,50	51,91	42,34
»	—14603,69·10⁷	80,39	78,37	74,59	67,54	60,73	50,90	41,33
		0	$\mu_{45,1}$	$\mu_{45,2}$	$\mu_{45,3}$	$\mu_{45,4}$	$\mu_{45,5}$	$\mu_{45,6}$
45°	—20057,18·10⁷	71,14	70,39	69,69	67,13	62,12	55,11	47,34
»	—17233,80·10⁷	71,64	70,64	70,16	66,13	61,62	54,11	45,59
»	—16146,16·10⁷	76,15	75,00	70,64	64,63	59,12	51,35	42,03
»	—15326,96·10⁷	78,66	76,65	73,15	66,68	58,86	50,10	41,08
		0	$\mu_{60,1}$	$\mu_{60,2}$	$\mu_{60,3}$	$\mu_{60,4}$	$\mu_{60,5}$	$\mu_{60,6}$
60°	—21000,18·10⁷	67,94	67,53	66,62	64,39	61,09	55,77	48,01
»	—19092,98·10⁷	68,95	68,44	67,58	64,90	60,33	54,76	46,64
»	—16907,87·10⁷	75,04	74,02	68,95	64,39	59,57	52,22	43,09
»	—16049,83·10⁷	77,06	75,80	73,01	66,42	59,83	51,71	42,33

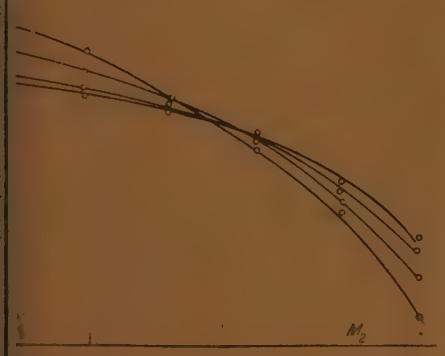
Таблица 4

Химические потенциалы μ_2 при				
0°	15°	30°	45°	60°
30535,76·10⁷	32213,55·10⁷	33891,34·10⁷	35569,13·10⁷	37246,91·10⁷
28947,72·10⁷	30538,25·10⁷	32128,78·10⁷	33719,32·10⁷	35309,85·10⁷
27382,36·10⁷	28886,89·10⁷	29391,41·10⁷	31895,94·10⁷	33400,47·10⁷
25817,00·10⁷	27235,53·10⁷	28654,04·10⁷	30072,56·10⁷	31491,07·10⁷
24251,65·10⁷	25584,16·10⁷	26916,67·10⁷	28249,18·10⁷	29581,69·10⁷
22663,61·10⁷	23908,86·10⁷	25154,12·10⁷	26399,37·10⁷	27644,63·10⁷

ресечения кривых, называемая буферной, с увеличением температуры ещается вправо и при высоких температурах расплывается (рис. 2). льзуясь графиками, можно определить положение буферной точки при зличных электролитах и неизменной температуре. Расчеты показы-от, что положение буферной точки соответствует неодинаковым значе-ям μ_2. Отсюда делаем вывод, что на положение буферной точки влияет мический потенциал электролита и что химические потенциалы элект-литов, вычисляемые по формуле

$$d\mu = RTd\ln C, \tag{3}$$

текающей из уравнения Гиббса, имеют различные действия. Это обстоя-льство побудило нас привести положение буферной точки в соответствие радиусами ионов Li, Na и K с учетом того, что ионы хлора в растворе азывают одно и то же высаливающее действие. Приняв это во внимание, лучаем линейную зависимость между положением буферной точки и диусом ионов Li, Na, K (рис. 3).



ис. 2. Поверхностное натяжение системы LiCl при 60°

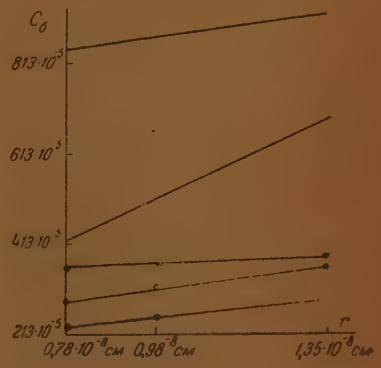


Рис. 3

Положение буферной точки и соответствующая ей концентрация спирта ладываются в формуле

$$C_б = \alpha r + b, \tag{4}$$

е r — радиус иона, а α и b — некоторые коэффициенты, зависящие от ироды растворителя, температуры и, повидимому, от растворенного верхностно-активного вещества.

Рассмотрение графиков вида $\sigma = f(\mu_3)$ показывает, что при малых зна-ниях химического потенциала спирта кривые с ростом μ_3 поднимаются ерх; при больших значениях μ_2 постепенно опускаются вниз. Кроме ого, для системы с LiCl при температуре 15° и значении $\mu_{15,2}$, равном — 538, $24 \cdot 10^7$, обнаружено, что σ не зависит от μ_3 (рис. 4). Такое же явле-е наблюдается для системы с NaCl при потенциале $\mu_{0,2}$ и температуре 0° ис. 5).

Из табл. 1—3 следует, что при постоянных p, μ_2 и μ_3 величина поверх-стного натяжения убывает с увеличением температуры. Исключение ставляют растворы, обладающие большими значениями μ_2 при высоких мпературах, где наблюдается небольшое увеличение коэффициента верхностного натяжения. Самое большее увеличение дают растворы, держащие LiCl и меньшее—растворы, содержащие KCl. С понижением мпературы коэффициент поверхностного натяжения увеличивается. о находится в согласии с выводами, полученными Семенченко и Гра-

чевой [2]. Кроме того, при больших значениях μ_2 и μ_3 появляется ясн выраженный минимум коэффициента поверхностного натяжения в зави симости от температуры (рис. 6). Наибольший минимум обнаружен в ра створах с LiCl. Появление такого минимума можно истолковать следую щим образом.

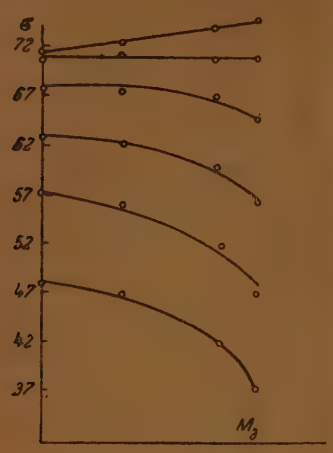


Рис. 4

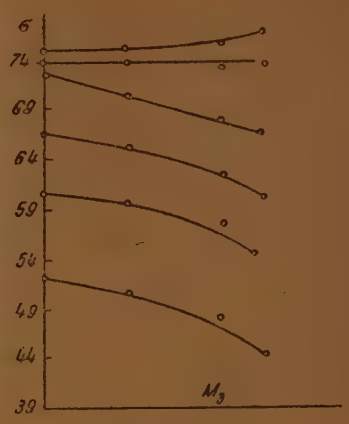


Рис. 5

Повышение температуры системы может вызвать: 1) частичную десорб цию поверхностно-активного вещества; 2) частичную десорбцию электро лита; 3) уменьшение высаливающего действия электролитами поверх

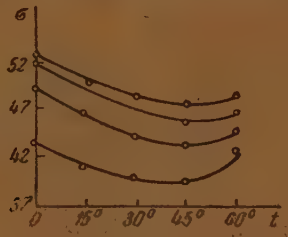


Рис. 6

Таблица 5

Химические потенциалы μ_2 при				
0°	15°	30°	45°	60°
17218,90·10⁷	18164,99·10⁷	19111,09·10⁷	20057,18·10⁷	21000,18·10⁷
15653,55·10⁷	16513,63·10⁷	17373,72·10⁷	17233,80·10⁷	19092,98·10⁷
13861,33·10⁷	14622,94·10⁷	15384,55·10⁷	16146,16·10⁷	16907,87·10⁷
13158,05·10⁷	13880,82·10⁷	14603,69·10⁷	15326,96·10⁷	16049,83·10⁷

ностно-активного вещества; 4) уменьшение отрицательной адсорбции элек тролита вследствие того, что поверхностно-активное вещество при высоко температуре оказывает меньшее влияние на ионы электролита. Перво и третье вызывают повышение коэффициента поверхностного натяжения второе и четвертое — уменьшение. В рассматриваемом случае имеют мест все четыре явления. В зависимости от того, какие из них преобладают

имеем соответствующие изменения в поверхностном натяжении. В нашем случае преобладают второе и четвертое явления и поэтому при высоких температурах и соответствующих значениях μ_2 и μ_3 появляется минимум поверхностного натяжения.

Произведенные вычисления поверхностных избытков показывают, что при постоянной температуре величина избытка возрастает с увеличением μ_2. С повышением температуры величина избытка становится меньше. Бо́льшим высаливающим действием обладает LiCl, за ним идут KCl и NaCl.

Горьковский пединститут
Лаборатория физики
Горький

Поступила
18. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Seit, Zt. f. Phys. Ch., 1892.
2. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., 3, 285, 1932; 40, 177, 1932; Журн. физ. хим., 7, 4, 1931. В. К. Семенченко и Е. А. Давидовская, Журн. физ. хим., 6, 1, 37, 1935; 6, 1, 1936. В. К. Семенченко и А. Ф. Грачева, Коллоид. журн., 1, 5, 1935. В. К. Семенченко и Рустамов, Журн. физ. хим., 8, 3, 1936.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ПЛЕНОК ПОЛИСТИРОЛА, И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТО-ЭЛАСТИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ ОТ 12 ДО 140° С

О. Н. Трапезникова

Полистирол — высокомолекулярное соединение, типичное для полиеров, обладающих большими нитеобразными молекулами, переплетенными друг с другом.

Полистирол не окисляется на воздухе и не кристаллизуется, обладает чень простой по сравнению с другими полимерами структурой; степень олимеризации легко может быть изменена в широких пределах; наконец, то существенно для исследования оптическим методом, он прозрачен ак стекло.

Схематически молекула полистирола изображена на рис. 1.

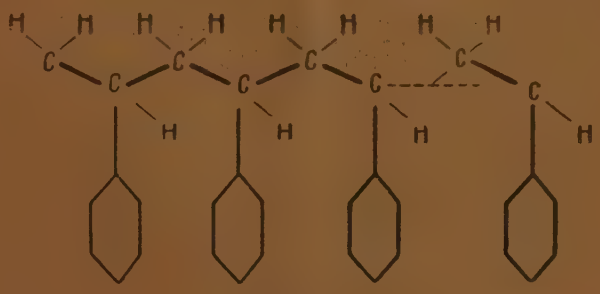


Рис. 1

При большой степени полимеризации (число членов достигает 1000) макромолекула имеет в длину до 1,5 μ, при поперечнике 15 Å. Бензольные кольца лежат в плоскости, перпендикулярной к направлению главных валентностей C—C [1] таким образом, что главные оси наименьшей поляризуемости бензольных колец расположены параллельно линии главных валентностей. Положение бензольных колец в этой плоскости по отношению к линии главных валентностей не имеет преимущественных направлений.

Такая молекула не может оставаться растянутой, как изображено на рис. 1; предоставленная самой себе, она должна завернуться в клубок, благодаря направленности валентностей и свободному вращению вокруг валентного угла.

Чем больше степень полимеризации, т. е. чем больше число членов Z, тем свободнее клубок, так как, по Куну [2], из вычисления наиболее вероятной формы молекулы, расстояние между началом и концом клубка пропорционально $\sqrt{Z}$. В твердом теле такие клубки переплетены друг с другом.

Механические свойства веществ подобной структуры очень сильно

зависят от температуры: при комнатной температуре эти вещества ведут себя как твердые тела, в интервале размягчения — как каучук. Так, например, модуль Юнга при комнатной температуре равен нескольким сотням (около 300)кг/мм², а в интервале размягчения он равен долям кг/мм² [3].

Наличие у полистирола бензольных колец, расположенных приблизительно перпендикулярно направлению главных валентностей C—C, дает возможность, пользуясь методами поляризационной оптики, наблюдать молекулярные процессы, происходящие в полистироле при механической деформации. Оптическая анизотропия бензольного кольца вычислена из измерений эффекта Керра в бензоле [4].

В бензольном кольце группы CH лежат в одной плоскости. Эллипсоид поляризуемости бензольного кольца в этой плоскости имеет круговое сечение; главные значения тензора поляризуемости b_{11} и b_{22} равны $123\cdot10^{-25}$, в направлении же, перпендикулярном к ней, тензор поляризуемости $b_{33}=63\cdot10^{-25}$. Следовательно, бензольное кольцо должно обладать большой оптической анизотропией, и в зависимости от того, как оно будет ориентировано по отношению к световым колебаниям, будет определяться знак двойного лучепреломления $\Delta n=n_e-n_0$. Группа CH_2 почти не обладает анизотропией, а значения тензоров поляризуемости b_{11}, b_{22}, b_{33} соответственно равны $40\cdot10^{-25}$, $40\cdot10^{-25}$ и $50\cdot10^{-25}$. Как уже было сказано, макромолекулы полистирола перепутаны друг с другом и, следовательно, бензольные кольца, расположенные перпендикулярно нити молекулы, преимущественного направления не имеют. Поэтому полистирол — вещество аморфное как стекло — при отсутствии деформации двойного лучепреломления не имеет. Представим себе, что кусок полистирола растянут в некотором направлении. Тогда под действием растягивающего усилия в этом же направлении будут стремиться выпрямляться молекулы или свободные части молекул, находящиеся между узлами переплетений; произойдет частичная ориентация их, что повлечет за собою частичную ориентацию бензольных колец. Если мы каждому кольцу припишем вектор, направленный перпендикулярно плоскости бензольного кольца, то эти векторы будут стремиться ориентироваться по направлению действующей силы. Если на этот кусок полистирола падает линейно поляризованный луч, перпендикулярно линии растягивания, то полистирол будет вести себя как одноосный кристалл, оптическая ось которого совпадает с направлением растягивающей силы; бензольные кольца станут своими осями с наименьшей поляризуемостью параллельно направлению оптической оси; знак двойного лучепреломления $\Delta n=n_e-n_0$ будет отрицательным. При сжатии произойдет обратное: молекулы будут стремиться сжаться, бензольные кольца будут ориентироваться так, что главные оси тензора, соответствующие наименьшей поляризуемости, будут перпендикулярны направлению действующей силы, и Δn будет положительно. Чем больше действующая сила, тем больше степень ориентации, тем больше Δn.

Мы произвели определение зависимости двойного лучепреломления от растягивающей силы, т. е. от напряжения P, при различных температурах, начиная от тех температур, при которых полистирол ведет себя, как твердое тело, и кончая теми, при которых он почти плавится, и вычислили так называемую фото-эластическую константу $\Delta\epsilon$ и зависимость ее от температуры. Мы произвели также анализ временных кривых нагрузки и разгрузки, что представляет особенный интерес, так как позволяет вычислить время релаксации процесса ориентации при различных напряжениях P и различных температурах, а также позволяет разделить упругий положительный эффект (изменение междуатомных расстояний) от высокоэластического эффекта (ориентация макромолекул), в данном случае отрицательного.

Методика эксперимента

1. Приготовление пленок. Измерение двойного лучепреломления полистирола производилось над пленками. Пленки приготовлялись из раствора высокомолекулярного полистирола (молекулярный вес 100 000) или в бензоле, или в четыреххлористом углероде, или в дихлорэтане; существенной роли растворитель не играет. Концентрированный раствор полистирола наливался внутрь окна рамки, склеенной из толстого прессшпана; рамка лежала на чистой поверхности ртути. От времени до времени, по мере испарения растворителя, подливался новый раствор, пока пленка не достигала желаемой толщины (в нашей работе — от 0,15 до 0,6 мм). Подсохшая пленка вместе с рамкой снималась с поверхности ртути, освобождалась от боковых частей рамки и срезалась с боков. На рамке имелось два отверстия: верхнее для прикрепления пленки к измерительному столику, нижнее для нагрузки пленки; через нижнее отверстие проходил крючок, связанный с грузом. Весьма существенно правильное расположение нижнего отверстия по отношению к пленке. Чтобы избежать неравномерной деформации, необходимо расположение отверстия на оси симметрии пленки; для достижения этого применялся специальный шаблон, по которому склеивалась рамка и вырезалась пленка. Чтобы пленка в поперечном сечении была однородна, ширина окна делалась 16 мм при ширине самой пленки 6 мм; длина пленки была равна 15 мм.

Приготовление пленки вместе с рамкой имеет то преимущество, что не требует употребления зажимов для пленки и позволяет производить измерения при температурах, близких к плавлению, так как собственный вес рамки очень мал и не вызывает значительного течения пленки. После изготовления пленка, еще очень гибкая вследствие присутствия растворителя, помещалась в печку и в течение нескольких дней отжигалась при температуре около 100°С; при этом не только удалялся растворитель, но и исчезали натяжения, которые могли возникнуть при приготовлении пленки.

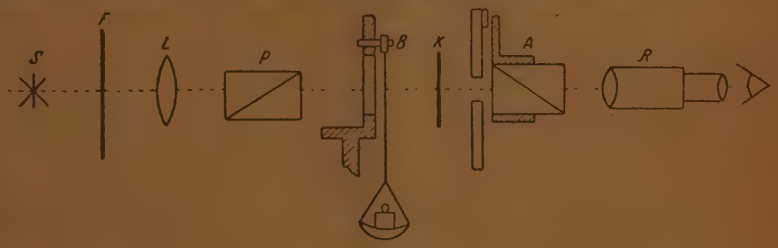


Рис. 2

2. Метод измерения. Для измерения двойного лучепреломления применялся метод Сенармона: линейно поляризованный луч падает на двоякопреломляющую пластинку так, что его плоскость колебаний составляет угол 45° с оптической осью пластинки. Пройдя пластинку, линейно поляризованный луч превращается в эллиптически поляризованный с разностью фаз $\varphi=\frac{2\pi h}{\lambda}(n_e-n_0)=\frac{2\pi h}{\lambda}\cdot\Delta n$, где h — толщина пластинки, λ — длина волны падающего света, Δn — разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей. Для измерения разности фаз φ применяется компенсатор $\frac{1}{4}\lambda$; оптическая ось компенсатора устанавливается параллельно плоскости колебаний поляризатора или анализатора. Действие компенсатора заключается в том, что в результате прибавления к разности фаз φ еще $\frac{\pi}{2}$ эллиптически поляризованный луч становится опять линейно поляризованным; этот линейно поляризованный луч может быть погашен поворотом анализатора на угол α, где $\alpha=\frac{\varphi}{2}$.

Таким образом, зная толщину пластинки h и длину волны падающего света λ и определив угол поворота α, можно вычислить двойное лучепреломление Δn по формуле:

$$\Delta n=\frac{\alpha}{h}\cdot\frac{\lambda}{\pi}. \qquad (1)$$

В нашем случае роль двоякопреломляющей пластинки играет растянутая пленка полистирола. Схема установки изображена на рис. 2.

В качестве источника света служила лампа накаливания. Свет от источника S проходил через зеленый фильтр F, линзу L и поляризатор P, попадал на растянутую пленку B. Пройдя пленку B и компенсатор K, свет гасился анализатором A. Поляризатором и анализатором служили призмы Франка-Риттера, компенсатором — слюдяная пластинка $\frac{1}{4}\lambda$. Линза фокусировала на пленку изображение нити источника света, ко-

торое рассматривалось при помощи зрительной трубы R. Фокусированием изображения нити на пленку выделялась небольшая часть пленки, что позволяло делать измерения даже при не вполне однородной толщине пленки.

Измерительный столик, к которому привинчивалась рамка с пленкой B, состоял из металлической рамки с большим отверстием. К верхней части этой рамки при помощи винта прикреплялась пленка.

В нижней части рамки находился направляющий ролик для нити с грузом. Измерительный столик монтировался на рейтере оптической скамьи и мог подниматься вверх и опускаться вниз, а также передвигаться вправо и влево при помощи салазок с винтом.

Для измерений при различных температурах измерительный столик с пленкой помещались в электрическую печь. Температура поддерживалась постоянной с точностью до 0,1° и измерялась термопарой медь—константан. Начальная толщина пленки h_0 предварительно измерялась под микроскопом фокусированием на верхнюю и нижнюю поверхность пленки (отступления от средней величины толщины не превышали 10%). Под нагрузкой толщина пленки вычислялась из постоянства объема. Для этого нужно фиксировать на пленке некоторый участок длины l_0 (что делалось чернилами), измерить среднюю ширину пленки d_0 в этом участке и толщину h_0 и затем следить за изменением l и d во время опыта, что легко сделать при помощи окулярного микрометра в зрительной трубе. Если $v_0 = h_0 l_0 d_0 = hld$, то $h = \frac{v_0}{ld}$.

Измерения сводились к измерению угла поворота α анализатора и времени. Измерение производилось после наложения и после снятия нагрузки. После того как анализатор и поляризатор скрещивались на темноту, вводились компенсатор и незагруженная пленка; одновременно накладывался груз и включался секундомер. Угол поворота анализатора определялся по лимбу с точностью до 1′, сначала через 15 сек., затем через 30 сек., а потом с интервалами 1 мин. в течение 10 мин. после наступления равновесия.

Результаты измерений

Знак двойного лучепреломления полистирола меняется в зависимости от температуры [5]: при температурах ниже 20—25°С он положителен, выше—отрицателен. Однако изменение знака двойного лучепреломления не происходит при строго определенной температуре, а зависит от эластических свойств вещества, а для данного вещества — от его предыдущей истории.

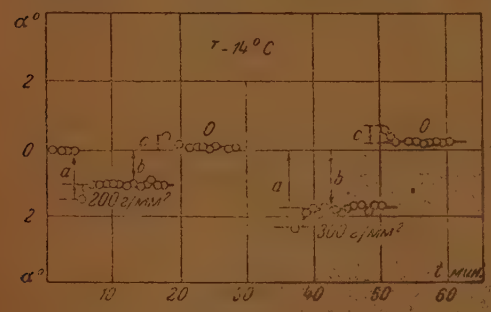


Рис. 3

Кривые нагрузки и разгрузки, т. е. кривые, указывающие зависимость угла поворота анализатора от времени после наложения нагрузки и после ее снятия, наглядно показывают, что измеряемый эффект состоит из положительного и отрицательного эффектов, различно зависящих от температуры и времени.

Наличием двух эффектов, противоположных по знаку и различно зависящих от температуры, объясняется перемена знака двойного лучепреломления полистирола.

На рис. 3 изображены кривые нагрузки и разгрузки при 14°С. По оси координат отложен угол α поворота анализатора, по оси абсцисс — время t в минутах. Угол $\alpha = 0$ соответствует положению анализатора при отсутствии нагрузки и остаточной деформации пленки. Пусть углы $\alpha > 0$ указывают на отрицательный знак двойного лучепреломления Δn, $\alpha < 0$— на положительный (это зависит от направления плоскости колебания поляризованного света по отношению оптической оси пленки).

При наложении растягивающей пленку нагрузки мы наблюдаем положительное Δn, которое со временем убывает и в течение 2—3 мин. достигает равновесия. Положительный эффект, возникающий мгновенно, вызывается изменением междуатомных расстояний и присущ всем твердым

телам. Одновременно происходит распутывание и ориентация молекул полистирола, что, как было объяснено ранее, дает отрицательное Δn и требует времени. (Отрицательный эффект тоже состоит их двух частей: мгновенного и временнóго эффекта.) При разгрузке положительный эффект исчезает мгновенно и остается временной отрицательный. При больших нагрузках остается остаточный эффект, который не убывает со временем. При отсутствии остаточного эффекта

$$a - b = c,$$

где значения величин a, b и c ясны из рисунка.

Повышение температуры сказывается лишь на отрицательном эффекте, который очень сильно увеличивается с температурой вследствие увеличения подвижности молекул; положительный—от температуры не зависит. Следовательно, при повышении температуры должен наступить такой момент, когда отрицательный эффект будет больше положительного и наблюдаемый суммарный эффект переменит знак.

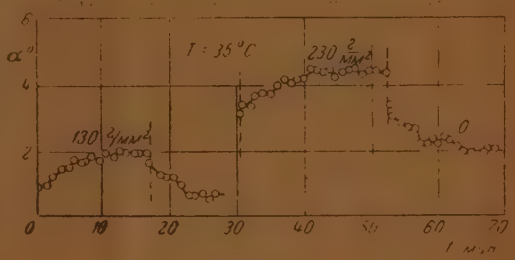


Рис. 4

На рис. 4 и 5 изображены кривые разгрузки и нагрузки при различных температурах для 2 растягивающих напряжений. Эти кривые отражают внутренний процесс деформации. Они указывают на то, что каждой нагрузке соответствует равновесное состояние, определяемое углом α (см. ниже).

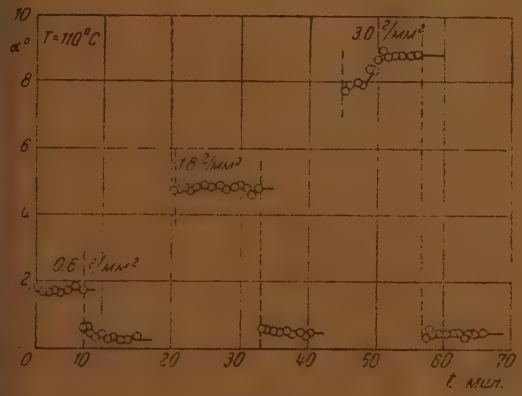


Рис. 5

Двойное лучепреломление Δn пропорционально этому углу и вычисляется по формуле:

$$\Delta n = \frac{\alpha}{h} \cdot \frac{\lambda}{\pi}.$$

Эти кривые указывают также и на то, что отрицательный эффект состоит из 2 частей: мгновенной и временной, так как нарастание угла идет не от начала координат. Что касается времени установления равновесия, то оно зависит от температуры; при 30—50°C оно имеет наибольшую величину, а ниже и выше этого интервала уменьшается. Таким же образом зависит от температуры и остаточный эффект.

На рис. 6 и 7 изображена зависимость Δn от нагрузки P для отрицательного и положительного эффекта. При постоянной температуре Δn линейно растет с увеличением нагрузки. Угловой коэффициент этих прямых $\Delta\varepsilon = \frac{\Delta n}{P}$ называется фото-эластической константой.

Чем выше температура, тем под бóльшим углом к оси P идут прямые

($-\Delta n$) и, следовательно, фото-эластическая константа ($-\Delta\varepsilon$) растет с температурой (при температурах 120—140°С зависимость ($-\Delta\varepsilon$) от нагрузки имеет более сложный вид). Положительное Δn взято как сумма $b+c$;

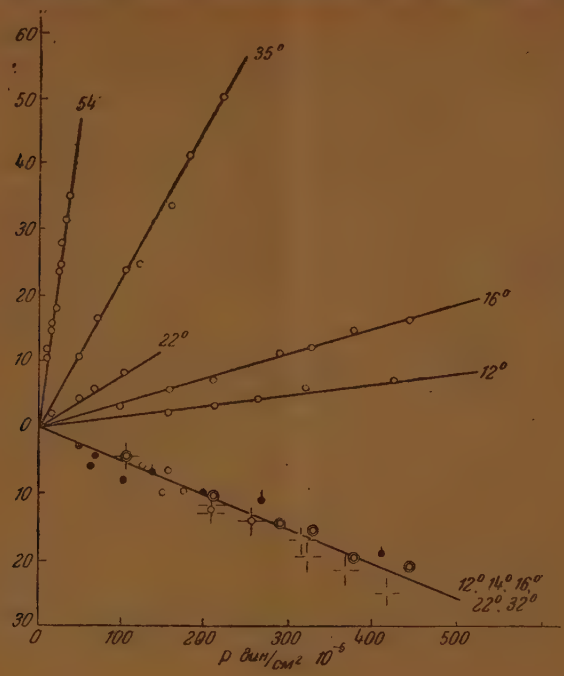


Рис. 6

точно оно не может быть вычислено вследствие невозможности разделения мгновенных отрицательного и положительного эффектов, но так как отрицательный эффект при этих температурах мал, то это, вероятно, справедливо, потому что точки, соответствующие температурам 12, 14, 16, 22 и 32°С, ложатся на одну прямую. Наблюдаемый при 32° эффект отрицателен, но если при этой температуре нагрузить пленку так, чтобы у нее образовался большой остаточный эффект, а затем прилагать к ней нагрузки меньшие, чем те, которые могли бы вызвать двойное лучепреломление, равное остаточному эффекту, то мгновенное отрицательное двойное лучепреломление не будет проявляться и даст возможность непосредственно измерить положительный эффект. Подобный ряд измерений изображен на рис. 8.

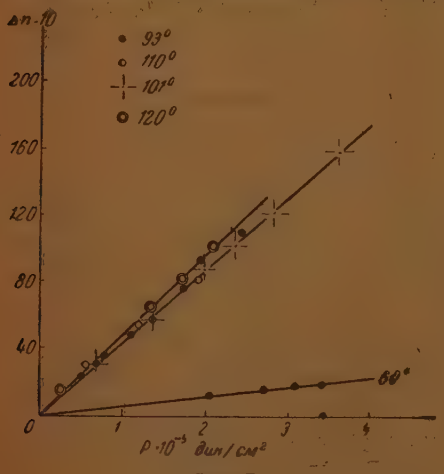


Рис. 7

Этот опыт служит доказательством того, что двойное лучепреломление Δn есть однозначная функция внутреннего напряжения. К такому же за-

очению приходит и Мюллер [3], измеряя двойное лучепреломление и посредственно внутреннее напряжение в полистироле. Образец поли-рола под постоянной нагрузкой помещается в баню, температура ко-ой постепенно повышается. При некоторой температуре, вследствие ругой внутренней силы, образец начинает сокращаться. Отмечается т момент, когда $\Delta l=0$, что будет тогда, когда внутреннее и внешнее пряжения равны. В этом мы можем убедиться непосредственным опы-м. Нагружаем ли мы пленку постепенно до некоторой нагрузки P или кладываем эту нагрузку сразу, равновесное состояние, определяемое ом поворота анализатора α, остается тем же, следовательно, равновес-состояние не зависит от способа наложения нагрузки и является функ-

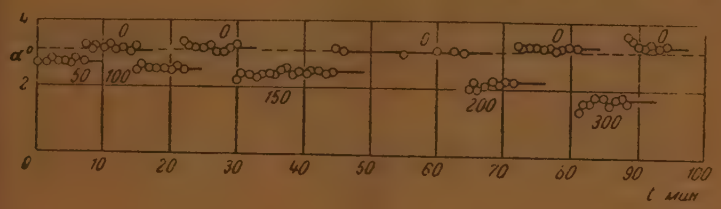


Рис. 8

й одного только напряжения P. Почти во всех наших измерениях от-ствовала сильная пластическая деформация, поэтому, пренебрегая ой трения, мы считаем внешнее напряжение равным внутреннему.

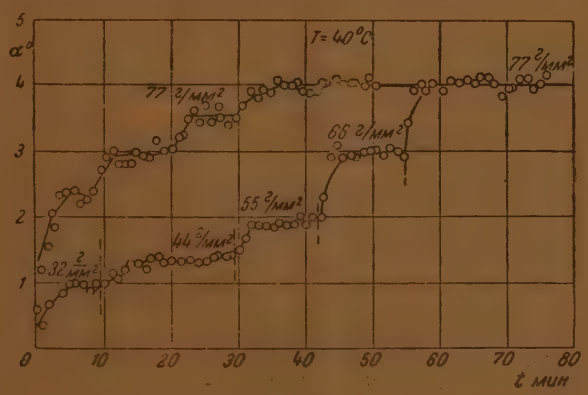


Рис 9

Прямые $\Delta n=f(P)$, как правило, не проходят через начало ко-инат, так как почти всегда пленка имеет начальное двойное луче-ломление. В зависимости от величины начального эффекта прямая смещается параллельно самой себе.

Начальный эффект, величина которого измеряется углами 1—2°, мо-т происходить по двум причинам: или от деформации пленки при вы-ании растворителя или от частичной ориентации молекул при обра-ании пленки. И та и другая дают отрицательное Δn.

Эффект деформации не всегда удается полностью устранить путем от-га, эффект ориентации не отжигается вовсе.

Для правильного вычисления Δn и $\Delta\varepsilon$ нужно учитывать поправку как положительный эффект, всегда присутствующий, так и на отрицатель-й начальный эффект. И тот и другой снижают измеряемый эффект. правку на положительное Δn можно ввести, пользуясь значением $+\Delta\varepsilon$, ным в табл. 1, или определять графически из рис. 6, на котором напе-

сена зависимость $+\Delta n$ от напряжения; для этого нужно соответствующи данному напряжению $+\Delta n$ прибавлять к непосредственно измеренному Начальный отрицательный эффект определяется графической экстраполя цией. Начертив зависимость уже исправленного на положительный эф фект двойного лучепреломления Δn от напряжения P, нужно продолжит полученную прямую до пересечения с осью ординат и отсеченную на орди нате величину Δn_0 прибавлять ко всем непосредственно измеренным Δn Значение фото-эластической константы, вычисленное с поправкой на по ложительный и начальный отрицательные эффекты при различных тем пературах, указано в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость положительной и отрицательной фото-эластических конетант от температуры (молекулярный вес полистирола 100 000)

T° C	$+\Delta\varepsilon$	T°C	$-\Delta\varepsilon$
12	$(9\pm1)\cdot10^{-13}$	12	$(4{,}0\pm0{,}6)\cdot10^{-13}$
14	$(11\pm1)\cdot10^{-13}$	16	$(7{,}3\pm0{,}4)\cdot10^{-13}$
16	$(9\pm1)\cdot10^{-13}$	22	$(1{,}7\pm0{,}4)\cdot10^{-12}$
22	$(10\pm2)\cdot10^{-13}$	35	$(4{,}2\pm0{,}2)\cdot10^{-12}$
32	$(9\pm1)\cdot10^{-13}$*	54	$(1{,}6\pm0{,}3)\cdot10^{-11}$
		69	$(5{,}5\pm0{,}1)\cdot10^{-11}$
		82	$(2{,}0\pm0{,}2)\cdot10^{-10}$
		93	$(4{,}4\pm0{,}2)\cdot10^{-10}$**
		100	$(4{,}4\pm0{,}1)\cdot10^{-10}$
		111	$(4{,}5\pm0{,}2)\cdot10^{-10}$
		122	$(4{,}6\pm0{,}1)\cdot10^{-10}$

* Значение фото-эластической константы для стекла $+\Delta\varepsilon$ лежит в пределах о $1\cdot10^{-13}$ до $10\cdot10^{-13}$ см²/дин [6].

** Мюллер приводит данные для значения двойного лучепреломления, рассчи танного на единицу внутреннего напряжения при одной единственной температур 94°C. $\Delta n = 4\cdot4\cdot10^{-2}$ мм²/кг, что соответствует $4\cdot5\cdot10^{-10}$ см²/дин.

Считая, что внешнее напряжение почти равно внутреннему, мы можем сравнивать эту величину с измеренной нами ($-\Delta\varepsilon$) при 93°C, равной $4\cdot4\cdot10^{-10}$ см²/дин. Об величины находятся в полном согласии [3].

Погрешность измерения двойного лучепреломления Δn в среднем достигл 20—25%, так как отсчет угла в лучшем случае давал погрешность 4% а в среднем 15%. Толщина пленки не могла быть определена с погреш ностью, меньшей 10%, с одной стороны, из-за ее неоднородности, а с дру гой — из-за ее незначительной величины. В оценке погрешности эти ошиб ки имеют наибольшее значение. Ширина и длина пленки определяются значительно лучше, и погрешность оценивается единицами процентов При однородной толщине пленки, $\Delta\varepsilon$ не должно зависеть от толщины а только от ширины пленки, что и снижает разброс точек. При низких тем пературах точность измерений снижается малостью эффектов. Из-за зна чительной чувствительности эффекта к температуре в интервале размяг чения точность измерений в этом интервале снижается тем, что требовани постоянства температуры выполнялось недостаточно строго. Наконец при высоких температурах неблагоприятными обстоятельствами являются течение пленки и трудность определения толщины последней.

На рис. 10 изображены три кривые, указывающие зависимость ($-\Delta\varepsilon$ от температуры. Кривая *I* относится к высокомолекулярному поли стиролу с молекулярным весом 100 000; для него отсутствуют измерени выше 122°; кривые *II* и *III* относятся к полистиролу, медленн аполимеризованному в присутствии гидрохинона. Может быть, присут

зис гидрохинона является причиной того, что кривая *II* по сравнению кривой *I* немного смещена в сторону более высоких температур. Молелярный вес этого полистирола неизвестен.

Мы видим, что фото-эластическая константа очень сильно зависит от мпературы; так, например, при 120°C $\Delta\varepsilon$ в 1000 раз больше, чем при °C. От 70 до 90°C кривая сильно поднимается вверх, затем рост $\Delta\varepsilon$ уменьшется и от 110°C с дальнейшим повышением температуры почти не меется. Обращает на себя внимание S-образная форма кривой, характеря для эластической деформации, что не является случайным, так как действительности двойное лучепреломление чувствительно только эластической деформации, а не к пластической, если она однородна. одобно тому как и в отсутствие градиента скорости Максвелл-эффект жидкости равен 0, так и течение с постоянной скоростью не вызывает ойного лучепреломления. Это легко проверить на опыте, измеряя одноеменно двойное лучепреломление Δn и удлинение пленки Δl: в то время

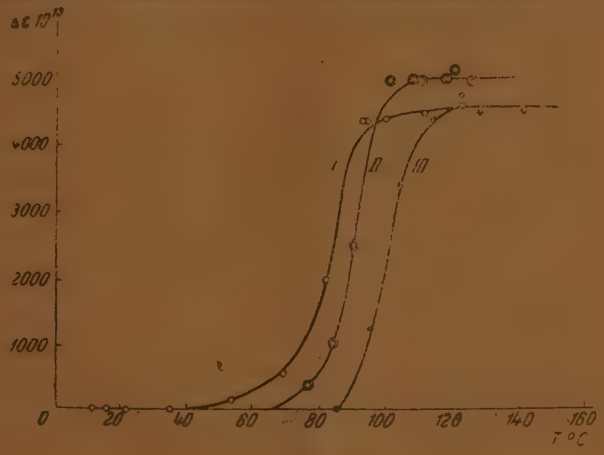


Рис. 10

к двойное лучепреломление достигло уже своего равновесия, пленка все е продолжает удлиняться. При отсутствии течения прямые Δn и Δl дут параллельно; при наличии течения они идут под углом.

Выше 120° пленка очень легко течет; даже вес собственной рамки, равй 0,142 г, вызывает измеримый эффект двойного лучепреломления. огда растяжение необратимо и пленка отжигом не может быть возвраена к прежним размерам, тогда необратимо снижается значение фотоастической константы. Так, например, после 9-кратного удлинения ленка становится менее эластичной, и кривая фото-эластической конанты смещается на 15° в сторону более высоких температур (кривая *III*). язкость растворенного в дихлорэтане полистирола после такого растяения меньше, чем до растяжения: до растяжения время истечения рез капилляр было равно 27,8 сек., после растяжения — 17,4 сек.; для истого дихлорэтана это время равнялось 12,2 сек.

Уже при 125° и выше называть величину $\Delta\varepsilon$ фото-эластической константы не имеет смысла, так как она перестает быть константой и уменьшается увеличением напряжения. При таких температурах зависимость двойого лучепреломления от P перестает быть линейной, а стремится к насыению. На рис. 11 изображена зависимость Δn от напряжения P при 125, 2 и 140°C: кривые имеют вогнутость, обращенную в сторону оси P, но насыщения еще далеки. Все кривые имеют вначале касательные, идуие под одним и тем же углом, которые соответствуют $\Delta\varepsilon = 7 \cdot 10^{-10}$.

На рис. 12 дана зависимость $\Delta\varepsilon$ от нагрузки (не от напряжения) при температурах 144°, 147° и 154°С; при этих температурах не удается одновременно измерить все величины, необходимые для определения толщины пленки h, а определяется лишь ширина величины, необходимая для вычисления $\Delta\varepsilon$, что сказывается на графике в слишком быстром спадании $\Delta\varepsilon$

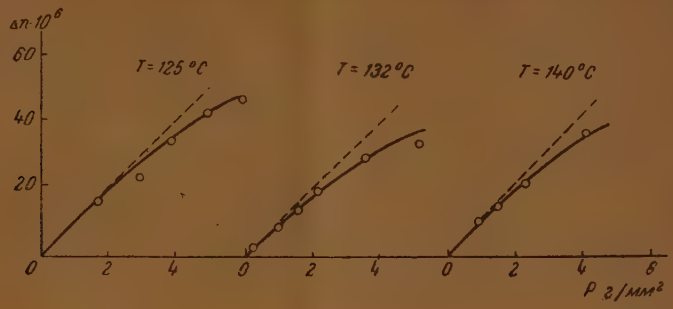


Рис. 11

так как напряжение возрастает быстрее, чем нагрузка, вследствие уменьшения сечения пленки. На том же рисунке нанесена кривая $\Delta\varepsilon$ при 140° в правильном масштабе, так как в этом случае удалось измерить все величины, необходимые для ее вычисления.

$\Delta\varepsilon$ едва ли может достичь величины, меньшей $4\cdot10^{-10}$, даже если счи-

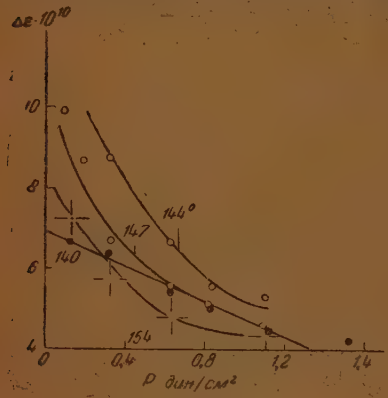


Рис. 12

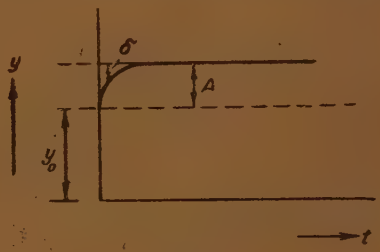


Рис. 13

тать дальнейший ход $\Delta\varepsilon$ линейным, так как при этой нагрузке произойдет разрыв пленки.

Анализ кривых разгрузки и нагрузки

Анализ многочисленных кривых нагрузки и разгрузки (100 кривых) показал, что в некоторых случаях, о которых будет сказано ниже, кривые эти не плавные, а состоят из ступенек, как это изображено на рис. 9. При отсутствии ступенек кривые погрузки аналитически могут быть выражены суммой двух членов — мгновенного и временного, с одним временем релаксации

$$y = y_0 + A\left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}\right). \qquad (2)$$

В уравнении (2) координата y соответствует углу поворота анализатора, y_0 — сумме мгновенных отрицательного и положительного эффектов; величина y_0 линейно зависит от приложенного напряжения. A — постоянный член, равный $0{,}6° \pm 0{,}2°$, если y выражено в градусах, а λ — время

лаксации в минутах. Величина A от напряжения не зависит. Уравнение) есть частный случай уравнения (3) [7], [8]

$$y = y_0 + \Sigma A\left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}\right) + kt, \qquad (3)$$

ного Тейлором для механической деформации стекла. В уравнении (3) ордината y обозначает удлинение, член kt появляется вследствие течения; для двойного лучепреломления, в случае однородной деформации, ен прямо пропорциональный времени отсутствует.

На рис. 13 изображена кривая нагрузки. Эта кривая описывает ход растания угла со временем. Буквой δ обозначен член $Ae^{-\frac{t}{\lambda}}$; на рисун- он обозначен стрелкой и представляет собой разность между $y = y_0 + A$ авновесное состояние) и бегущей координатой y. Изобразив кривые агрузки в большом масштабе и составляя из графика таблицу величины δ времени t, можно вычислить время релаксации λ. Для этого нужно на- ертить зависимость $\ln \delta$ от времени и определить угловой коэффициент ямой

$$\ln \delta = \ln A - \frac{1}{\lambda} t; \qquad \lambda = \frac{t_1}{\ln \frac{A}{\delta}}.$$

Таблица 2

Зависимость времени релаксации λ от температуры

T° C	$\bar{\lambda}$ в мин. (нагрузка)	$\bar{\lambda}$ в мин. (разгрузка)
14°	1,4±0,5	1,1±0,3
16	1,6±0,4	0,8±0,2
27	2,3±0,4	1,3±0,3
32	3,2±0,6	—
35	2,2±0,6	2,7±0,5
40	2,9±0,6	3,9±0,6
49	4 ± 1	—
54	2,2±0,4	2,7±0,5
68	1,0±0,6	0,9±0,3
93	0,9±0,2	1,1±0,2
112	0,4±0,1	<0,3
120	0,6±0,2	<0,2

табл. 2 время релаксации дано в минутах. Кривые разгрузки также дают озможность вычислить время релаксации и также могли бы быть представлены суммой двух членов

$$y = y_r + Be^{-\frac{t}{\lambda}}, \qquad (4)$$

де y_r обозначает остаточный член, а B—постоянную величину. Измерения не достаточно точны, чтобы выяснить зависимость y_r от напряжения температуры. В уравнении (4) отсутствует член, соответствующий y_0, ак как при разгрузке y исчезает мгновенно так же, как и возникает при агрузке.

Величина $B = 0{,}6 \pm 0{,}2°$ в пределах погрешности равна постоянному лену A, и в этих пределах не зависит ни от напряжения, ни от температуры. Время релаксации λ, при разгрузке и λ при нагрузке в среднем

с точностью до 40% совпадают. Особенно интересен случай тех температур при которых кривые сильно растянуты, т. е. при температурах от 30 до 50°С. При внимательном рассмотрении кривых нагрузки и разгрузки при этих температурах нельзя не обратить внимания на тот факт, что они состоят из ступенек, особенно ярко выраженных при больших нагрузках. Равновесие наступает не непрерывно, как это можно было ожидать, а скачкообразно. В этом же нас убеждает вычисление времен релаксации. Пренебрегая существованием ступенек и приписывая их разбросу точек можно провести плавную кривую, из которой можно графически определить величину δ. В этом случае ln δ и t дают ломаную кривую с последовательным увеличением наклона, что само по себе абсурдно. Можно

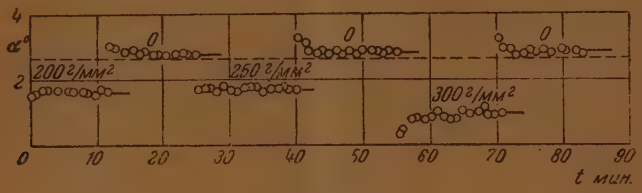


Рис. 14

при этой же температуре определить время релаксации при малых нагрузках; такой случай изображен на рис. 9, где нижняя кривая получена постепенным наложением нагрузки до 77 г/мм². В этом случае времена ре

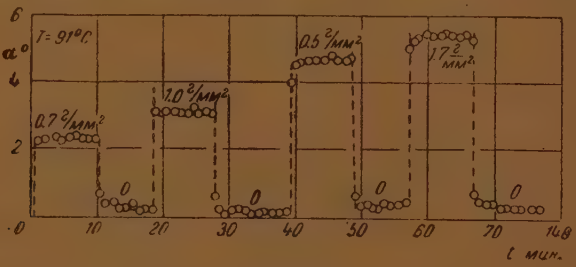


Рис. 15

лаксации в среднем равны 2,9 мм и в 6 раз меньше того времени релаксации, которое вычислено из гладкой кривой при единовременном наложении груза, равного 77 г/мм². В табл. 2 помещены времена релаксации, вычисленные при малых нагрузках и для отдельных ступенек.

Временной эффект, который всегда наблюдается при температурах 30—50°С, проявляется и при низких и при высоких температурах, если только нагрузки относительно велики. При низких температурах и при высоких напряжениях мы наблюдаем ступеньки, реальность которых подтверждается вычислением времени релаксации. На рис. 14 и 15 изображен ряд последовательных кривых нагрузки и разгрузки при 12 и при 91°С; как мы видим, и в том и в другом случае временной эффект наблюдается не всегда; при малых нагрузках его совсем нет. При разгрузке как и при нагрузке, наблюдаются ступеньки в некоторых случаях, как это изображено на рис. 15 для 91°С, на кривых разгрузки временной эффект появляется раньше, чем при нагрузке. Число ступенек при низких и высоких температурах невелико: 1—2; при температуре от 32—50°С в некоторых случаях число их достигает 5—6. При течении с неоднородной деформацией также появляются ступеньки.

Как бы ни были неточны данные табл. 2 для времени релаксации, они несомненно указывают на температурную зависимость λ. Эта зависимость изображена на рис. 16. Максимум λ лежит на температурном интервале

44—48°С; этот максимум достигает 4 мин.* Для того чтобы дать пред-
авление о разбросе точек, через точки, представляющие собой средние
ачения, проведены прямые, указывающие средние отклонения. Данный
тод измерений едва ли может дать более точные значения времени релак-
ции, так как визуальное определение минимума проходящего света при
рещивании поляризационных призм, во-первых, является субъектив-
м, и, во-вторых, требует времени, причем ускользают более тонкие

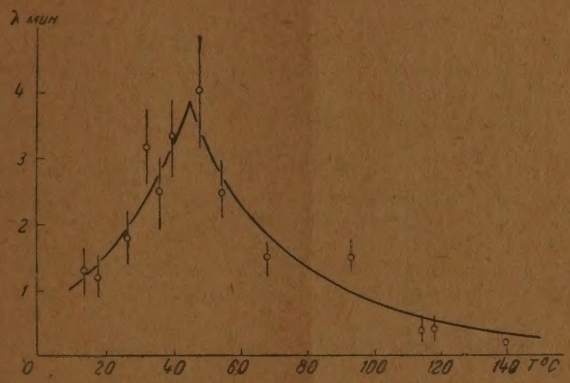


Рис. 16

дробности процесса. Кроме того, если при малых углах положение ми-
мума резко, то относительная точность понижается за малостью углов;
и больших углах самый минимум сильно размыт, что опять понижает
носительную точность измерения.

В дальнейшем мы предполагаем разработать метод, объективно реги-
рирующий количество света, проходящего через предварительно скре-
нные поляризационные призмы. Такой метод дал бы возможность не-
рывно следить за процессом деформации, а повышение точности изме-
ний дало бы возможность определить зависимость A и λ от температуры
напряжения.

Вопрос о том, какому механизму нужно приписать наблюдаемое явле-
е релаксации, остается открытым. Мы считаем, что оно должно быть
несено к перемещению так называемых «узлов», т. е. мест закреплений
лекул. Отдельные части молекул, находящиеся между узлами, должны
ть рассматриваемы как свободные; их времена релаксации должны
ть очень малы [10], [11].

Ориентацией свободных частей молекул обусловлен отрицательный
новенный эффект. В отсутствие деформации в местах переплетений мо-
кул все силы должны быть уравновешены, чтобы узел находился в по-
е. Смещение узлов может происходить вследствие нарушения равнове-
я в этих местах, вызываемого деформацией молекул. Узел будет пере-
щаться до тех пор, пока не будет найдено новое положение равновесия.
ыт показывает, что такое равновесие может быть нарушено, когда внут-
ннее напряжение достигает некоторой определенной величины. На это
азывает ступенчатая природа установления равновесия и отсутствие вре-
нного эффекта при малых нагрузках. Не исключена возможность, что
и этом происходит разрыв угла.

* У метилметакрилата также наблюдается максимум времени релаксации, однако
тим максимумом связывается изменение структуры метилметакрилата, что подтвер-
дается рентгенограммой. Максимум, присущий полистиролу, является результатом
ух явлений: во-первых, появления макроброуновского движения, а, во-вторых,
ычного уменьшения времени релаксации с увеличением температуры [9].

Линейная зависимость в широких температурных пределах двойно лучепреломления от напряжения и наблюдаемое незначительное насыщ ние при высоких температурах говорят за то, что при деформации мол кулы выпрямляются далеко не полностью [3].

Течение, наблюдаемое при всех температурах при достаточно больш напряжениях, не связано с переориентацией частиц, если деформаци однородна.

Выводы

1. Наблюдаемый эффект двойного лучепреломления в полистирол состоит из положительного и отрицательных эффектов.

2. Положительный эффект, обладающий очень малым временем рела сации, вероятно, распространяющийся со скоростью звука, не завис от температуры.

3. Отрицательный эффект состоит из двух эффектов: одного с изм римым временем релаксации, и другого, который мы будем называть мгн венным, с временем релаксации, недоступным измерению данным мет дом.

4. Отрицательный мгновенный эффект очень сильно зависит от темп ратуры, возрастая при 100°С в 1000 раз по сравнению с комнатной темп ратурой.

5. Отрицательный временной эффект, имеющий, вероятно, толь одно время релаксации, от температуры и напряжения зависит очень мал

6. Мгновенный положительный эффект возрастает пропорциональ напряжению.

7. Мгновенный отрицательный эффект возрастает пропорциональ напряжению лишь в некоторых пределах: при высоких температур наблюдается незначительное насыщение.

8. Вид кривых нагрузки и разгрузки при всех температурах меняет в зависимости от приложенного напряжения. При достаточно больш напряжениях (величина напряжения зависит от температуры) возраст ние и убывание угла α со временем происходит не непрерывно, а ступен ками, причем времена релаксации, вычисленные для каждой ступень в отдельности, в пределах погрешности одинаковы.

9. Время релаксации λ, вычисленное из кривых разгрузки и нагрузк зависит от температуры и имеет максимум около 44°С.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарнос профессору В. Н. Цветкову, по предложению которого я начала эту работ и проф. Т. П. Кравцу, советами и помощью которого я неоднократ пользовалась.

Ленинградский гос. университет
Физический институт
Ленинград

Поступил
16. II. 194

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. H. de Boer, Trans. Farad. Soc., 32, 35, 1936.
2. W. Kuhn, Kolloid, ZS., 68, 2, 1934.
3. H. Muller, Kolloid ZS., 95, 2, 1942.
4. Stuart, Molekülstruktur, Berlin, Tabl. LIX, 1934.
5. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feainbau von Natur- und Kuns harzen, Leipzig, 1934.
6. Houwink, Chem. und Technolog. der Kundstoffe.
7. Taylor a. Dear. Journ. Amer. Ceram. Soc., 20, 296, 1937.
8. Benewitz u. H. Rötger, Phys. ZS., 40, 416, 1939.
9. H. A. Robinson, R. Ruggy, E. Slantz, Journ. of appl. Phys., 1 342, 1944.
10. W. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 28, 1533, 1945.
11. W. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 29, 432, 1946.

57

СОДЕРЖАНИЕ

Н. Г. Ярославский. Применение метода дифференциальных спектров в близкой инфракрасной области для обнаружения междумолекулярного взаимодействия некоторых ароматических соединений 265
М. Е. Дяткина. О количественном соответствии методов молекулярных орбит и валентных структур 275
А. Е. Штандель. Явление отставания возбуждения внутренних степеней свободы при химических реакциях 289
Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова. Парахор и структура эфиров борной кислоты 303
Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория промотирования и отравления ионных катализаторов 311
Н. Н. Шишкина. Окислительно-восстановительный потенциал проявителя и скорость проявления при различных температурах 331
А. С. Предводителев. О некоторых инвариантных количествах в теории теплопроводности и вязкости жидкостей 339
М. Смирнов. Контактная разность потенциалов между ртутью и амальгамой кадмия 349
В. А. Плесков. Электродные потенциалы в ацетонитриле 351
Г. Ф. Лесохина, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий. Адсорбция из растворов на пористых адсорбентах 363
М. Товбин и Е. Шлосберг. Влияние мономолекулярных слоев на скорость испарения растворов 379
П. И. Лебедь. Влияние электролитов на высаливание амилового спирта. 387
О. Н. Трапезникова. Оптический метод исследования процессов, происходящих при растяжении пленок полистирола, и определение фото-эластической константы 395

Подписано к печати 4. III. 1948 г. А00184 Печ. л. 9
Уч.-изд. л. 13,4 Тираж 3400 экз. Заказ 54

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

О КОНКУРСАХ НА СОИСКАНИЕ ПРЕМИЙ АКАДЕМИИ НАУК СССР в 1948 ГОДУ

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР СООБЩАЕТ, ЧТО В 1948 г. СОСТОИТСЯ ПРИСУЖДЕНИЕ СЛЕДУЮЩИХ ПРЕМИЙ АКАДЕМИИ НАУК СССР

1. Премии имени С. В. Лебедева в размере: одна 15 000 рублей и две по 5000 рублей за лучшие научные работы в области синтетического каучука.

Срок представления работ на соискание премий — до 1 марта 1948 г.

2. Премии имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА в размере: две по 20 000 рублей и две по 10 000 рублей за оригинальные теоретические исследования и научные работы большого практического значения по химии и физике.

Срок представления работ на соискание премий — до 1 ноября 1948 г.

3. Премия имени Н. С. КУРНАКОВА в размере 10 000 рублей за выдающиеся работы в области неорганической химии, физико-химического анализа и его приложений.

Срок представления работ на соискание премий — до 1 августа 1948 г.

Работы на соискание этих премий направлять в Отделение химических наук Академии Наук СССР (Москва, Б. Калужская ул., 31).

Премии присуждаются Президиумом Академии Наук СССР по конкурсу исключительно советским гражданам, их авторским коллективам и советским научным учреждениям.

Работы на соискание перечисленных премий могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими институтами, высшими учебными заведениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными лицами.

Работы на соискание премий представляются на русском языке в трех экземплярах, напечатанных на пишущей машинке или типографским способом, с надписью „На соискание премии имени_____“

При работах, представляемых на соискание премий, должны быть приложены краткие биографические данные об авторе с перечнем его основных научных работ и изобретений.

Отделение химических наук Академии Наук СССР